R. HAVEMANN

# EINFÜHRUNG IN DIE CHEMISCHE THERMODYNAMIK

VEB DEUTSCHER VERLAG DER WISSENSCHAFTEN

R. HAVEMANN

# EINFÜHRUNG IN DIE CHEMISCHE THERMODYNAMIK

DEUTSCHER VERLAG DER WISSENSCHAFTEN

ROBERT HAVEMANN

# EINFÜHRUNG IN DIE CHEMISCHE THERMODYNAMIK

HOCHSCHULBÜCHER FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN VON FRANZ X. EDER UND ROBERT ROMPE

BAND 28

# EINFÜHRUNG IN DIE CHEMISCHE THERMODYNAMIK

VON

ROBERT HAVEMANN

*Professor mit Lehrstuhl*
*Direktor des Physikalisch-Chemischen Instituts*
*der Humboldt-Universität, Berlin*

1957

VEB DEUTSCHER VERLAG DER WISSENSCHAFTEN

BERLIN

VERANTWORTLICHER VERLAGSREDAKTEUR: I. SCHOLZ

PRINTED IN GERMANY
LIZENZ-NR. 206 • 435/32/57
SATZ UND DRUCK: VEB OFFIZIN ANDERSEN NEXÖ IN LEIPZIG III/18/38
4

# VORWORT

Dieses Lehrbuch entstand, um einem dringenden Bedürfnis der Studenten an unseren Universitäten und Hochschulen zu entsprechen, die für das Studium der chemischen Thermodynamik bisher weitgehend auf die Benutzung ausländischer oder westdeutscher Bücher angewiesen sind. Teilweise sind diese Werke auch bereits etwas veraltet oder sie sind stofflich zu knapp. Umfangreichere wie Guggenheims „Thermodynamics“ sind für den Chemiestudenten erst nach einer gewissen Einarbeitung verständlich. Ein Hochschullehrbuch sollte außerdem nach didaktischen Gesichtspunkten geschrieben sein. Dazu genügt es nicht, die Theorie vollständig und geschlossen zu entwickeln, sondern es ist – wie in der Vorlesung – erforderlich, zunächst von einfacheren Zusammenhängen auszugehen, so daß zum Verständnis des Ganzen auch ein Mindestmaß an Vorkenntnissen ausreicht.

Vielleicht werden sich einige Leser wundern, in diesem einführenden Lehrbuch auch allgemeinere Betrachtungen zu finden, die z. T. philosophische und weltanschauliche Fragen berühren. Ich habe mich aber schon seit langem davon überzeugen können, daß dies allgemeinüblich ist. Allerdings wurde die von mir vertretene Philosophie – der dialektische Materialismus – bisher in deutschen Lehrbüchern nicht zugrunde gelegt. Ich würde mich freuen, wenn der Leser aus diesen gelegentlichen allgemeinen Betrachtungen Nutzen zieht und durch sie die Anregung erfährt, sich eingehender mit diesen Fragen zu beschäftigen. Ich bin davon überzeugt, daß ein wirkliches Verständnis allgemeiner und philosophischer Fragen ein sicheres Zeugnis dafür ist, daß der Leser auch tief in die speziellen fachlichen Probleme eingedrungen ist.

Bei der Ausarbeitung dieses Lehrbuches wurde ich in hervorragender Weise unterstützt durch die kollektive Mitarbeit zahlreicher junger Wissenschaftler und Assistenten des Physikalisch-Chemischen Instituts der Humboldt-Universität zu Berlin. Ganz wesentlichen Anteil hieran hatte besonders R. Stange. Außerdem danke ich für wertvolle Hilfe auch Herrn W. Haberditzl und Herrn H. Pietsch sowie den Herren K. Reimer, A. Mahling und Frau A. Schubert. Herr Stange und Herr Haberditzl haben außerdem die mühselige Arbeit des Korrekturlesens weitgehend auf sich genommen. Ich möchte mich auch bei dem Verlag bedanken, der das Buch in guter Ausstattung und sehr schnell herausgebracht hat, wobei, angesichts der nicht geringen Schwierigkeiten mit dem Autor, Fräulein I. Scholz besonderer Dank gehört.

Berlin, den 25.7.57

Robert Havemann

# INHALTSVERZEICHNIS

# VERZEICHNIS DER BENUTZTEN SYMBOLE

| Symbol | Bedeutung |
|---|---|
| $A$ | Arbeit |
| $a$ | Konstante der VAN DER WAALSschen Gleichung |
| $a =$ | $\Sigma v_i c_{p_i}$ |
| $B$ | Zahl der unabhängigen Bestandteile im Phasengesetz |
| $B$ | 2. Virialkoeffizient |
| $b$ | Konstante der VAN DER WAALSschen Gleichung |
| $b$ | Beschleunigung |
| $C_p, C_v$ | Wärmekapazitäten |
| $c_p, c_v$ | Molwärmen |
| $c$ | Konzentration (meist Mol/l) |
| $c$ | Lichtgeschwindigkeit |
| $c$ | Schallgeschwindigkeit |
| $E$ | Energie |
| $E_a$ | Aktivierungsenergie |
| $E_l$ | Molare Siedepunktserhöhung |
| $E_s$ | Molare Gefrierpunktserniedrigung |
| $F, f$ | Freie Energie |
| $F$ | Zahl der Freiheiten im Phasengesetz |
| $f$ | Molekulare Freiheitsgrade |
| $f$ | Oberfläche |
| $G, g$ | Freie Enthalpie = GIBBSsches Potential |
| $g$ | Erdbeschleunigung |
| $H, h$ | Enthalpie |
| $H, h$ | Höhe |
| $h$ | PLANCKsches Wirkungsquantum |
| $I$ | Trägheitsmoment |
| $K$ | Gleichgewichtskonstante |
| $K_k$ | Kritischer Koeffizient |
| $k$ | BOLTZMANN-Konstante |
| $L$ | Umwandlungswärmen |
| $M$ | Molmasse |
| $m$ | Masse |
| $m$ | Kilogramm-Molarität |
| $N_L$ | LOSCHMIDTsche Zahl |
| $N$ | Teilchenzahl |
| $n$ | Molzahl |
| $n$ | Polytropenexponent |
| $P$ | Phasenzahl |
| $P$ | Parachor |
| $P$ | Osmotischer Druck |
| $p$ | Druck |
| $Q$ | Wärme |
| $R$ | Gaskonstante |
| $R, r$ | Radius, Entfernung vom Mittelpunkt, Entfernung vom Koordinatenursprung |
| $S, s$ | Entropie |
| $T$ | Absolute Temperatur |
| $t$ | Temperatur in °C |
| $t$ | Zeit |
| $U, u$ | Innere Energie |
| $V, v$ | Volumen |
| $v$ | Makroskopische Geschwindigkeit, Reaktionsgeschwindigkeit |
| $W'$ | Mathematische Wahrscheinlichkeit |
| $W$ | Thermodynamische Wahrscheinlichkeit |
| $w$ | Teilchengeschwindigkeit |
| $x$ | Molenbruch |
| $x =$ | $\Theta/T$ |

| | | | |
|---|---|---|---|
| $\mathfrak{A}$ | Reaktionsarbeit | $\mathfrak{S}$ | Reaktionsentropie |
| $\mathfrak{H}$ | Reaktionsenthalpie | $\mathfrak{U}$ | Reaktionsenergie |
| $\mathfrak{H}^B$ | Molare Bildungsenthalpie | $\mathfrak{V}$ | Reaktionsvolumen. |
| $\mathfrak{h}$ | Restreaktionsenthalpie | | |

Die extensiven Zustandsgrößen ($V$, $U$, $H$, $S$, $F$, $G$) beziehen sich auf eine beliebige Stoffmenge, wenn sie groß gedruckt sind, und auf 1 Mol, wenn sie als kleine Buchstaben ($v$, $u$, $h$, $s$, $f$, $g$) gedruckt sind.

Sind die Zustandsgrößen $V$, $H$, $S$ und $G$ – symbolisiert durch die Zustandsgröße $B$ – in Abhängigkeit von $T$, $p$ und der Zusammensetzung gegeben, so bedeutet:

| | |
|---|---|
| $B$ | bezogen auf $n = \Sigma n_i$ Mole |
| $b_i \left(= \frac{\partial B}{\partial n_i}\right)$ | die partielle molare Größe |
| $b_m \left(= \Sigma x_i b_i = \frac{B}{n}\right)$ | die mittlere molare Größe |
| ${}^0b_i$ | die *Grund*größe (auf bestimmte Konzentrationen bezogen) |
| $b_{0i}$ | die *Standard*größe (auf Standardtemperatur und -druck bezogen) |
| $b_{\vartheta i}$ | die Standardgröße (auf Standardtemperatur $\vartheta = 25°$ C und Standarddruck $p_0 = 1$ atm bezogen) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| $\alpha$ | Ausdehnungskoeffizient | $\lambda$ | Wellenlänge |
| $\alpha$ | Dissoziationsgrad | $\mu$ | Chemisches Potential |
| $\beta$ | Druckkoeffizient | $\nu$ | Stöchiometrischer Faktor ($\gtrless 0$) |
| $\delta$ | JOULE-THOMSONkoeffizient | $\nu$ | Frequenz |
| $\delta$ | Unterkühlung | $\pi$ | Reduzierter Druck |
| $\delta$ | $= \Sigma \nu_i$ | $\pi$ | Binnendruck |
| $\varepsilon$ | Isothermer Drosseleffekt | $\pi$ | Impuls |
| $\varepsilon$ | Wirkungsgrad | $\varrho$ | Dichte |
| $\vartheta$ | Standardtemperatur | $\sigma$ | Oberflächenspannung |
| $\Theta$ | Charakteristische Temperatur | $\tau$ | Reduzierte Temperatur |
| $\varkappa$ | $= \frac{c_p}{c_v}$ | $\varphi$ | Reduziertes Volumen |
| | | $\chi$ | Kompressibilität |
| $\lambda$ | Reaktionslaufzahl | $\omega$ | Winkelgeschwindigkeit |

# LITERATURHINWEISE


EUCKEN-WICKE, Grundriß der Physikalischen Chemie, Leipzig 1956.
EUCKEN, Lehrbuch der Chemischen Physik (vor allem Bd. II 1 und 2), Leipzig 1948.
ULICH-JOST, Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie, Darmstadt 1954.
KORTÜM, Einführung in die chemische Thermodynamik, Göttingen 1954.
HAASE, Thermodynamik der Mischphasen, Berlin 1956.
GUGGENHEIM, Thermodynamics, Amsterdam 1950.
PRIGOGINE/DEFAY, Chemical Thermodynamics, London 1954.
LEWIS/RANDALL, Thermodynamik, Wien 1927.
SCHAEFER, Einführung in die theoretische Physik Bd. II, Berlin 1951.
PLANCK, Thermodynamik, Berlin 1954.
LEONTOWITSCH, Einführung in die Thermodynamik, Berlin 1953.

## *Einleitung*

Die *Thermodynamik* ist die Wissenschaft von den allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der mit der Wärme und den Wärmewirkungen zusammenhängenden Naturvorgänge. Da chemische Vorgänge fast immer sehr stark von der Temperatur abhängen und mit Wärmeeffekten (Entstehung oder Verbrauch von Wärmemengen) verbunden sind, ist die Thermodynamik für das Verständnis der Chemie unentbehrlich. Die Thermodynamik ist darum ein grundlegender Bestandteil der *physikalischen Chemie,* welche von WALTER NERNST auch *theoretische Chemie* genannt wurde. Mit dieser Bezeichnung wollte NERNST zum Ausdruck bringen, daß die physikalische Chemie die Lehre von den allgemeinen Gesetzmäßigkeiten ist, die für alle chemischen Vorgänge, unabhängig von der besonderen chemischen Natur der beteiligten Stoffe, gültig sind. Weil man ohne Kenntnis der allgemeinen Gesetzmäßigkeiten zu einem tieferen Verständnis der Besonderheiten bestimmter chemischer Vorgänge nicht gelangen kann, sind gründliche physikalisch-chemische Kenntnisse für jeden Chemiker unentbehrlich. Chemiker, welche die Gesetze der physikalischen Chemie nicht ausreichend beherrschen, sind nicht fähig, an die Lösung der ihnen gestellten Aufgaben systematisch und wirklich wissenschaftlich heranzugehen. Sie sind zum blinden Herumprobieren verurteilt. Oft genug sind sie nicht einmal fähig, die Bedeutung ihrer eigenen Beobachtungen richtig einzuschätzen. Nur durch ein gründliches Studium der physikalischen Chemie, welche ein tieferes Verständnis aller anderen Gebiete der Chemie erst ermöglicht, kann der Chemiker der Gefahr eines blinden Empirismus entgehen.

Die Thermodynamik umfaßt außer den für die Chemie wichtigen Zusammenhängen auch eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten und speziellen Anwendungen ihrer Prinzipien, die für andere Gebiete von größter Bedeutung sind, so für den Bau von Wärmekraftmaschinen und für die Astrophysik. In diesem Buch beschränken wir uns bei der Darlegung der Thermodynamik auf die für die Chemie wichtigen Zusammenhänge.

Noch bis in das vergangene Jahrhundert herrschte unter den Naturwissenschaftlern die größte Unklarheit über die Natur der Wärme. Lange Zeit glaubte man, die Wärme sei ein besonderer Stoff, der in mehr oder weniger großer Menge und mehr oder weniger großer Konzentration in allen Stoffen enthalten sei. So glaubte man, daß bei der Verbrennung Wärmestoff entweicht. Bekanntlich haben LOMONOSSOW und LAVOISIER als erste bewiesen, daß bei der Verbrennung von Kohle und anderen brennbaren Substanzen kein Wärmestoff entweicht, sondern daß das Gewicht der Verbrennungsprodukte sogar größer ist als das Gewicht der unverbrannten Substanz. Statt einer Gewichtsabnahme tritt also bei der Verbrennung eine Gewichtszunahme ein. Aber selbst der be-

deutende französische Thermodynamiker S. CARNOT (1796–1832) stand noch auf dem Boden der Lehre vom Wärmestoff. Dies ist um so bemerkenswerter, als wir CARNOT die ersten theoretischen Formulierungen verdanken, in denen ein wichtiges Prinzip der Thermodynamik zum Ausdruck gebracht wird, nämlich der zweite Hauptsatz der Thermodynamik. Die erste grundlegende Erkenntnis über das Wesen der Wärme verdanken wir dem deutschen Naturforscher JULIUS ROBERT MAYER, der im Jahre 1842 zum erstenmal den Gedanken aussprach, daß Wärme eine bestimmte Form von Energie ist.

# I. ZUSTÄNDE

## *§ 1. Die Temperatur*

Das Wort Wärme ist nicht eindeutig. Man hat zu unterscheiden zwischen dem Begriff *Temperatur* und dem Begriff *Wärmemenge*.

Die Temperatur können wir nur sehr grob mit unseren Sinnen wahrnehmen. Der „Wärmesinn“, dessen Organ verschiedene Arten von wärmeempfindlichen Sinneszellen sind, die über die ganze Hautoberfläche des menschlichen Körpers verteilt sind, ermöglicht uns, zu unterscheiden, ob unsere Haut abgekühlt oder erwärmt wird. Die Kälteempfindung (Abkühlung der Haut) und die Wärmeempfindung (Erwärmung der Haut) durch Wärmeentzug bzw. Wärmezufuhr von außen werden durch verschiedene an verschiedenen Hautstellen befindliche Sinneszellen hervorgerufen. Zur Messung der Temperatur ist der Wärmesinn nicht geeignet. Dies beweist folgendes Experiment: Man taucht zuerst die eine Hand in kaltes Wasser und die andere in heißes Wasser, danach beide Hände gemeinsam in lauwarmes Wasser. Die aus dem kalten Wasser kommende Hand empfindet das lauwarme Wasser als heiß und gleichzeitig die aus dem heißen Wasser kommende Hand das lauwarme Wasser als kalt. Wie jedes Sinnesorgan gewöhnt sich der Wärmesinn ziemlich schnell an den von außen wirkenden Reiz, d.h. an die jeweils herrschende Temperatur. Es werden also nur genügend schnelle Temperatur*änderungen* wahrgenommen. Außerdem ist der Wärmesinn nicht eindeutig. Wir empfinden Kälte auch bei konstanter Außentemperatur, wenn unsere Körpertemperatur steigt, nämlich im Fieberanfall (Schüttelfrost). Andererseits empfinden wir Wärme und schwitzen dementsprechend, wenn nach einem Fieberanfall die Temperatur des Körpers wieder sinkt. Exakte Methoden zur Temperaturmessung beruhen auf der Tatsache, daß die Körper sich fast immer bei Erhöhung der Temperatur ausdehnen.

Allen gebräuchlichen Thermometern liegt außerdem die Tatsache zugrunde, daß sich verschiedene Körper verschieden stark bei Erwärmung ausdehnen. Das Bimetall-Thermometer besteht z.B. aus zwei aneinander gelöteten Blechstreifen verschiedener Metalle. Dieses „Bimetall“ verbiegt sich wegen der verschieden starken Ausdehnung der beiden Metalle bei Änderung der Temperatur und zeigt dadurch die Temperatur an.

Die Flüssigkeitsthermometer beruhen auf der Tatsache, daß Flüssigkeiten sich meistens mit Erhöhung der Temperatur wesentlich stärker ausdehnen als ein Glasgefäß. Das Quecksilberthermometer besteht aus einem mit Quecksilber gefüllten kleinen Glasgefäß, an das eine längere Kapillare von gleichmäßigem Querschnitt angeschmolzen ist. Das Quecksilberthermometer wird

geeicht, indem man es nacheinander auf zwei verschiedene, genau festgelegte Temperaturen (Fixpunkte) bringt und den jeweiligen Stand des Quecksilbers in der Kapillare durch Eichstriche markiert. Zur Festlegung eines Fixpunktes benutzt man z.B. schmelzendes Eis. Es zeigt sich nämlich, daß in diesem Falle der Stand des Quecksilbers in der Kapillare unabhängig ist von dem Mengenverhältnis zwischen Eis und flüssigem Wasser, wenn man durch Rühren dafür sorgt, daß Eis und Wasser auf gleicher Temperatur sind. Zur Herstellung des zweiten Fixpunktes benutzt man siedendes Wasser. Das Quecksilber in der Kapillare steigt hierin erheblich höher. Aber es zeigt sich, daß der Quecksilberstand in der Kapillare sehr stark vom Luftdruck abhängig ist. Um die Eichung des Thermometers vorzunehmen, muß man den Versuch bei einem Luftdruck von genau 760 mm Quecksilbersäule ausführen.[1] Nachdem auf diese Weise das Quecksilberthermometer an den beiden sogenannten Fixpunkten geeicht ist, kann man die Skala zwischen diesen beiden Marken in 100 gleiche Abschnitte teilen. Die erhaltene Teilung ermöglicht die Messung der Temperatur in sogenannten Celsiusgraden. Diese Temperaturmessung beruht auf der Voraussetzung, daß die Kapillare überall den gleichen Querschnitt besitzt. Außerdem liegt ihr die Festsetzung zugrunde, daß das Volumen sowohl des Thermometerglases als auch des Quecksilbers in diesem Temperaturbereich linear proportional der Temperatur zunimmt. Die Temperaturabhängigkeit des Volumens kann dann durch (1) ausgedrückt werden.

$$V_t = V_0 (1 + \alpha' t), \tag{1}$$

$V_0$ = Volumen bei 0° C,
$V_t$ = Volumen bei $t$° C,
$t$ = Temperatur in °C,
$\alpha'$ = Ausdehnungskoeffizient.

$\alpha'$ nennt man den kubischen Ausdehnungskoeffizienten. Dieser Formel liegt also die Annahme zugrunde, daß $\alpha'$ von der Temperatur unabhängig ist. Daß diese Festsetzung jedoch willkürlich ist, zeigt sich, wenn man an Stelle von Quecksilber irgendeine andere Flüssigkeit in ein Thermometer einfüllt. Durch die „Fixpunkte" hat man ja nur zwei bestimmte Temperaturpunkte festgelegt, ohne irgend etwas über den Verlauf der Temperaturskala zwischen diesen Punkten zu wissen. Formel (1), die die Konstanz des kubischen Ausdehnungskoeffizienten fordert, kann deshalb ebensogut als eine „Definition" der Temperaturskala angesehen werden, die sich zunächst nur auf die Wärmeausdehnung einer bestimmten, willkürlich ausgewählten Substanz, des Quecksilbers, gründet. Eicht man aber z.B. zwei Thermometer, von denen das eine mit Quecksilber und das andere mit Alkohol gefüllt ist, bei den Fixpunkten 0° und 100° und teilt die Strecke zwischen den beiden Fixpunkten bei beiden

[1] Bei näherer Untersuchung zeigt sich, daß der Quecksilberstand des Thermometers in bei 760 mm Atmosphärendruck siedendem Wasser auch noch von der Größe der Erdbeschleunigung abhängig ist, die am Meeresspiegel in mittlerer Breite 981 cm · s$^{-2}$ beträgt, auf hohen Bergen aber kleiner ist.

Thermometern gleichmäßig in 100 Teile, so stimmen die Temperaturangaben beider Thermometer zwischen 0 und 100° außer an den beiden Fixpunkten nirgends überein. *Abbildung 1* zeigt, wie sich die Skala eines Alkoholthermometers unterscheidet, wenn man das Alkoholthermometer mit Hilfe des Quecksilberthermometers eicht. Das Alkoholthermometer hinkt also hinter dem Quecksilberthermometer nach und erreicht erst, entsprechend der vorgenommenen Eichung, bei 100° wieder den gleichen Stand wie das Quecksilberthermometer. Diese Feststellungen beweisen, daß die besondere Natur der Thermometerflüssigkeit sich auf die Temperaturangaben des Thermometers auswirkt. Wenn man ein Quecksilberthermometer der Temperaturdefinition zugrundelegen würde, enthielte der Temperaturbegriff unvermeidlicherweise etwas Willkürliches, da die Annahme keineswegs begründet ist, daß gerade der Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers bei allen Temperaturen der gleiche ist. Das würde heißen, daß die Wärmeausdehnung des Quecksilbers einer Formel von der einfachen Art der Formel (1) gehorcht, während die Wärmeausdehnung aller anderen Substanzen in komplizierter Weise hiervon abweichen müßte.

Den Methoden zur Messung der Temperatur liegt noch eine weitere sehr allgemeine Erfahrung zugrunde, von welcher wir bisher stillschweigend ständig Gebrauch gemacht haben. Diese Erfahrung besagt, daß zwei Körper, die miteinander in wärmeleitender Verbindung stehen, so lange Wärme austauschen, bis sie auf gleicher Temperatur sind. Es dauert zwar stets einige Zeit, bis der Wärmeaustausch genügend weit fortgeschritten ist. Aber schließlich hat das Thermometer die Temperatur seiner Umgebung angenommen. Den Endzustand eines solchen Wärmeaustauschvorganges nennen wir *thermisches Gleichgewicht*. Weitere Erfahrungen, die besonders für den II. Hauptsatz große Bedeutung haben, besagen außerdem: Wärme kann von einem Körper auf einen anderen nur übergehen, wenn die Temperatur der beiden Körper verschieden ist. Der Wärmefluß bewirkt stets eine Herabsetzung der Temperaturdifferenz. Wenn zwei Körper sich auf gleicher Temperatur befinden, so ist zwischen ihnen ein Wärmeaustausch durch Wärmeleitung nicht möglich. Unabhängig davon, wie sich das

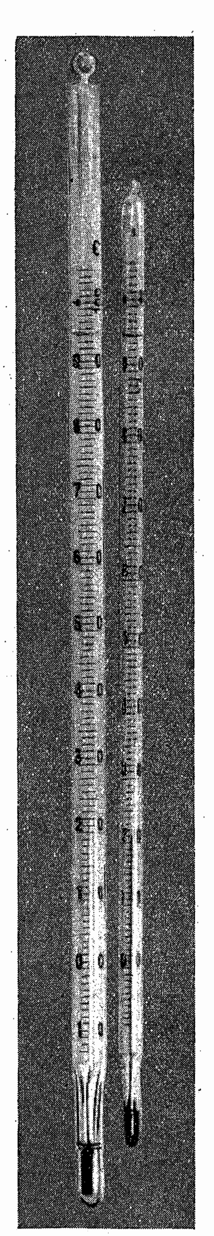


Abb. 1. Quecksilber- und Alkoholthermometer. Skalen im Bereich 0°–100° C, durch entsprechende Vergrößerung auf gleiche Länge gebracht

thermische Gleichgewicht einstellt und welche Bedingungen hierfür erfüllt sein müssen, gewinnen wir doch durch den Begriff des thermischen Gleichgewichts den Ausgangspunkt für die physikalische Definition des Temperaturbegriffes. Erfahrungsgemäß gilt nämlich: *Wenn zwei Körper mit einem dritten im thermischen Gleichgewicht sind, so sind sie auch untereinander im thermischen Gleichgewicht.* Wären sie es nämlich nicht, so könnten wir einen dauernden Wärmefluß zwischen den drei Körpern hervorrufen, indem wir die zwei Körper außerdem noch direkt miteinander in Berührung bringen. Zwei Körper befinden sich demnach auf gleicher Temperatur, wenn zwischen ihnen thermisches Gleichgewicht besteht. Dieses Prinzip wird auch der „null"te Hauptsatz der Thermodynamik genannt. Diese merkwürdige Bezeichnung verdanken wir der Tatsache, daß dieses Prinzip historisch erst nach Auffinden des sogenannten ersten und zweiten Hauptsatzes formuliert wurde, obwohl es theoretisch eine Grundlage der beiden anderen Hauptsätze darstellt. Der nullte Hauptsatz liefert die erste physikalische Begründung des Temperaturbegriffes, indem er allgemein zum Ausdruck bringt, wodurch die Gleichheit der Temperatur verschiedener Körper bestimmt wird, nämlich durch das thermische Gleichgewicht. Dieses Prinzip scheint selbstverständlich zu sein. Doch gibt es Beispiele, in denen es scheinbar verletzt wird. Halten wir z.B. ein Thermometer durch einen um die Quecksilberkugel gewickelten feuchten Lappen feucht, so wird in trockener Luft die Temperatur des Thermometers stets niedriger sein als die Temperatur seiner Umgebung. Die gemessene Temperaturdifferenz erweist sich als abhängig von der Feuchtigkeit der Luft. In großen Höhen zeigt ein Thermometer gewöhnlich auch nicht die Temperatur der Luft an. Wird es von der Sonne bestrahlt, so ist es erheblich wärmer, im Schatten dagegen erheblich kälter als die Luft. In allen solchen Fällen wird aber durch besondere Umstände die Herstellung des thermischen Gleichgewichts verhindert.

## § 2. *Ideale Gase*

Auch Gase dehnen sich mit steigender Temperatur aus. Deshalb kann man auch Thermometer konstruieren, die mit einem Gas an Stelle der Flüssigkeit gefüllt sind. Bei der Konstruktion eines Gasthermometers muß man berücksichtigen, daß Gas kompressibel ist, d.h., daß das Volumen eines Gases vom Druck abhängt. *Abbildung 2* zeigt ein einfaches Prinzip eines Gasthermometers, bei dem das Volumen des Gases bei verschiedenen Temperaturen, aber bei stets gleichem Druck gemessen werden kann. Das Gasvolumen ist in der horizontal liegenden Thermometerkapillare durch einen kleinen Quecksilberfaden abgeschlossen. Der horizontal liegende Quecksilberfaden übt in einer Kapillare mit konstantem Querschnitt keinen zusätzlichen Druck auf das Gas aus. Wenn das Volumen des Gases sich ändert, so wandert der Faden entsprechend der Volumenänderung in der Kapillare hin und her. Es hat sich ergeben, daß die Abweichungen zwischen den Temperaturangaben von Gasthermometern, die mit verschiedenen Gasen gefüllt sind, meist sehr viel geringer sind als bei Flüs-

sigkeitsthermometern. Weiterhin hat man die äußerst wichtige Tatsache festgestellt, daß die Unterschiede zwischen den kubischen Ausdehnungskoeffizienten verschiedener Gase und bei verschiedenen Temperaturen um so kleiner werden, je geringer der Druck und je höher die Temperatur des Gases ist. Der nach (1.1) definierte kubische Ausdehnungskoeffizient strebt mit sinkendem Druck einem für alle Gase gleichen Grenzwert zu, nämlich:

$$\lim_{p=0} \alpha' = \frac{1}{273{,}16} = 0{,}00366. \qquad (1)$$

Bei genügend geringem Druck dehnen sich also alle Gase bei Erhöhung ihrer Temperatur um 1° um $\frac{1}{273{,}16}$ ihres Volumens bei 0° C aus.

Abb. 2. Prinzipskizze eines Gasthermometers mit konstantem Druck

Da Formel (1.1) auch bei beliebig tiefen Temperaturen gilt, wenn nur der Druck des Gases klein genug ist, so ergibt sich, daß bei Minus 273,16° das Volumen des Gases 0 sein müßte. Wie später noch dargelegt wird, kann diese Temperatur, die man den *absoluten Nullpunkt der Temperatur* nennt, auf keine Art und Weise hergestellt werden. *Abbildung 3* zeigt den Verlauf der Funktion der Formel (1.1) im Bereich von — 273,16 bis + 100° C.

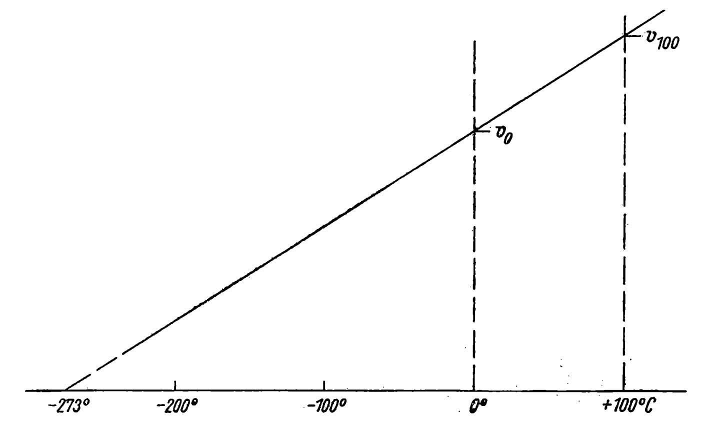



Abb. 3. Darstellung der Funktion $v_T = v_0\left(1 + \frac{t}{273}\right)$ im Bereich — 273° C bis + 100° C (Gesetz von Gay-Lissac)

Führt man an Stelle der Celsiustemperatur die sogenannte *absolute Temperatur* ein, deren Nullpunkt bei Minus 273,16° C liegt, für die also gilt

$$T_{^\circ\mathrm{abs}} = t_{^\circ\mathrm{C}} + 273{,}16, \qquad (2)$$

so geht Formel (1.1) in

$$V_T = V_0\left(1 + \frac{T - 273{,}16}{273{,}16}\right) = \frac{V_0 T}{273{,}16} \qquad (3)$$

über, welche zum Ausdruck bringt, daß das Volumen eines Gases (von genügend geringem Druck) linear proportional der absoluten Temperatur ist. Die absolute Temperatur wird nach dem englischen Forscher KELVIN auch mit „Grad Kelvin" bezeichnet und „°K" geschrieben.

Durch die Beobachtungen an Gasthermometern ist also eine Grundlage für eine objektive Temperaturmessung gefunden, denn es ist nun möglich, bei Temperaturmessungen zu übereinstimmenden Ergebnissen zu gelangen, unabhängig von der besonderen chemischen Natur der beim Bau des Thermometers verwendeten Substanzen.

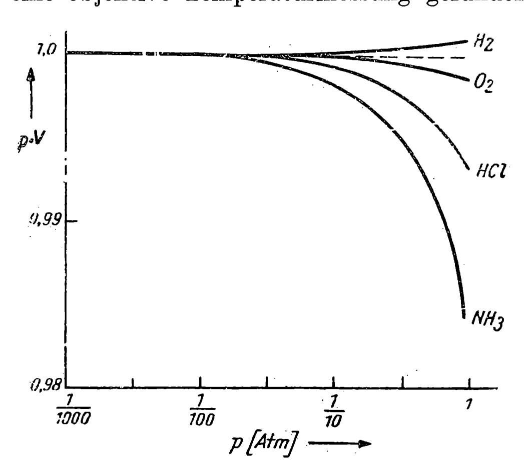



Abb. 4. Druckabhängigkeit von $pV$ bei einigen Gasen

*Das* BOYLE-MARIOTTE*sche Gesetz*: BOYLE und MARIOTTE haben unabhängig voneinander entdeckt, daß bei konstanter Temperatur das Produkt aus Druck und Volumen bei einer gegebenen Gasmenge weitgehend konstant ist:

$$p \cdot V = \text{const} \quad (T \text{ const}). \qquad (4)$$

*Abbildung 4* zeigt die Abweichungen von diesem Gesetz bei verschiedenen Gasen, nämlich die Druckabhängigkeit des Produktes $p \cdot V$, alle Werte bei der gleichen Temperatur gemessen ($T = 273$ °K). Es zeigt sich, daß das Produkt aus Druck und Volumen mit sinkendem Druck einem konstanten Wert zustrebt. Das BOYLE-MARIOTTEsche Gesetz ist also gleichfalls um so exakter erfüllt, je geringer der Druck bzw. – auf Grund des BOYLE-MARIOTTEschen Gesetzes – je größer das Volumen ist.

Formel (2.3) können wir auch allgemein schreiben:

$$V_T = V_0 \frac{T}{T_0}. \qquad (5)$$

(2.5) gilt nur, wenn der Druck konstant gehalten wird, also wenn

$$p_T = p_0. \qquad (6)$$

Wir können also an Stelle von (2.5) auch schreiben, indem wir auf der linken Seite mit $p_T$, auf der rechten Seite mit $p_0$ multiplizieren:

$$p_T V_T = p_0 V_0 \frac{T}{T_0}. \qquad (7)$$

Diese Gleichung ist mit (2.5) identisch, d.h., sie gilt zunächst auch nur für konstanten Druck. Auf Grund des BOYLE-MARIOTTEschen Gesetzes aber haben alle Produkte von zusammengehörenden Werten $p_T$ und $V_T$ einen konstanten Wert. Das gleiche gilt ebenso für die Produkte aus allen Wertepaaren $p_0$, $V_0$. Unter Berücksichtigung des BOYLE-MARIOTTEschen Gesetzes ergibt sich also, daß Gleichung (2.7) auch gilt, wenn wir einfach die Werte der *Produkte* $p \cdot V$ bei verschiedenen Temperaturen vergleichen. Gleichung (2.7) erweist sich also auch als gültig, wenn wir die Volumenmessungen bei den Temperaturen $T$ und $T_0$ bei beliebigen, verschiedenen Drucken ausgeführt haben. Gleichung (2.7) ist einfach die Vereinigung von Gleichung (2.3) und (2.4) und gilt allgemein.

*Das Gesetz von AVOGADRO.* Wenn man das Molekulargewicht eines Stoffes mit $M$ bezeichnet, so nennt man $M$ Gramm 1 Mol. Ein Mol Sauerstoff sind also 32 g $O_2$ und ein Mol Wasserstoff 2,016 g $H_2$. AVOGADRO fand, daß ein Mol eines Gases unabhängig von der chemischen Natur des Gases bei gleichem Druck und gleicher Temperatur stets das gleiche Volumen besitzt. 32 g Sauerstoff und 2,016 g Wasserstoff haben bei 0° C und Atmosphärendruck ziemlich genau das Volumen von 22,4 Litern. Auch dieses Gesetz gilt bei höheren Drucken nur angenähert. Je geringer der Druck des Gases ist, um so exakter ist das Gesetz von AVOGADRO erfüllt. Man bezeichnet mit $v_0$ das Molvolumen eines Gases bei 0° C und 760 mm Druck. Wird der Druck in Atmosphären gemessen (eine Atmosphäre = 760 mm Hg), so geht Formel (2.7) demnach für $n$ Mole in

$$p V = n \frac{22{,}415}{273{,}16} T = n \cdot 0{,}082\, T \tag{8}$$

über. Die Konstante 0,082 nennt man die Gaskonstante und bezeichnet sie mit $R$. Demnach ergibt sich das sogenannte Gasgesetz:

$$p V = n R T . \tag{9}$$

Die physikalische Dimension der Konstante $R$ ist (Liter · Atmosphäre · grad$^{-1}$ · Mol$^{-1}$). Man nennt dieses Gesetz das „ideale“ Gasgesetz und spricht von sogenannten „idealen“ Gasen. Diese Bezeichnung kann zu Irrtümern und Mißverständnissen Anlaß geben. Früher glaubte man z.B., es gäbe bestimmte sogenannte „permanente“, „ideale“ Gase, welche sich zum Unterschied von den „realen“ Gasen nicht verflüssigen lassen, wie z.B. Helium und Wasserstoff. Bei diesen Gasen stellte man eine ziemlich genaue Gültigkeit des Gasgesetzes bis zu den tiefsten damals erreichbaren Temperaturen fest. Heute weiß man aber, daß auch diese Gase verflüssigt werden können und dann in ihrem Verhalten ebenfalls erheblich vom Gasgesetz abweichen. Solche „idealen“ Gase gibt es also nicht. Das Gasgesetz (2.9) ist aber trotzdem keineswegs ein ideales (im Sinne von nur in Gedanken, aber nicht in Wirklichkeit gültiges), sondern ein ebenso reales Gesetz wie alle Naturgesetze. Denn es gilt mit beliebiger Genauigkeit für alle Gase, gleich welcher Natur, wenn nur der Gasdruck genügend gering und die Temperatur genügend hoch ist. In dem Gasgesetz kommt also

eine allgemeine Gesetzmäßigkeit zum Ausdruck, die objektive Gültigkeit für alle Gase besitzt. Die Abweichungen von diesem Allgemeingesetz, die bei verschiedenen Gasen bei tieferen Temperaturen und höheren Drücken auftreten, werden durch weitere besondere Gesetzmäßigkeiten bewirkt, die diesen bestimmten Stoffen jeweils und in ihrer allgemeinen Gesetzmäßigkeit (Kondensierbarkeit aller Gase) auch allen zugleich eigentümlich sind. In den besonderen Abweichungen vom idealen Gasgesetz kommt die *bestimmte Qualität* des betreffenden Stoffes und der *allgemeine Qualitätsunterschied* der Aggregatzustände „flüssig" und „gasförmig" zum Ausdruck.

Nach Formel (2.9) ist:

$$R = \frac{p\,V}{n\,T}. \tag{10}$$

In Übereinstimmung mit Formel (2.8) läßt sich also der Wert der Gaskonstanten berechnen, wenn wir in Formel (2.10) für $p$, $V$, $n$ und $T$ Werte einsetzen, die wir durch Beobachtung gewonnen haben, z.B. die folgenden: Ein Mol eines „idealen" Gases ($n = 1$) hat bei 760 mm Hg Druck ($p = 1$) und 0° C ($T = 273{,}16$) ein Volumen von $v_0 = 22{,}415$ Litern. Dies liefert:

$$R = \frac{1 \cdot 22{,}415}{273{,}16} = 0{,}08205\ \mathrm{l \cdot atm/Grad \cdot Mol}. \tag{11}$$

Die Literatmosphäre ist eine Energieeinheit, wie man leicht aus folgender Dimensionsbetrachtung erkennt:

$$\begin{aligned} \text{Literatmosphäre} &= \text{Länge}^3 \cdot \text{Kraft} \cdot \text{Länge}^{-2} \\ &= \text{Kraft} \cdot \text{Länge} = \text{Energie}. \end{aligned}$$

Die Gaskonstante muß deshalb auch in anderen Energieeinheiten auszudrücken sein; dazu braucht man nur die entsprechenden Zahlenwerte in die allgemeine Formel einzusetzen, z.B.:

$$p_0 = 760\ \text{Torr},$$

$$v_0 = 22415\ \text{cm}^3,$$

$$R = \frac{760 \cdot 22{,}415}{273{,}16} = 62396\ \text{Torr} \cdot \text{cm}^3/\text{Grad} \cdot \text{Mol}.$$

Im CGS-System wird der Druck in $\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$ angegeben. Eine Quecksilbersäule von der Höhe $h$ erzeugt einen Druck

$$p = \varrho \cdot g \cdot h;$$

darin bedeutet $\varrho$ die Dichte und $g$ die Erdbeschleunigung. Bei 0° C beträgt die Dichte des Quecksilbers $\varrho = 13{,}5955\ \text{g/cm}^3$; bei etwa 45° geographischer Breite und bei Normalnull hat die Erdbeschleunigung einen Wert von $g = 980{,}67\ \text{cm/sec}^2$. Eine Quecksilbersäule von 760 mm = 76 cm Höhe erzeugt also einen Druck von:

$$p = 13{,}5955 \cdot 980{,}67 \cdot 76 = 101324\ \text{dyn/cm}^2.$$

Damit wird:

$$R = \frac{101324 \cdot 22415}{273{,}16} \doteq 8{,}314 \cdot 10^7\ \text{erg/Grad} \cdot \text{Mol}.$$

1 erg entspricht $10^{-7}$ Joule, folglich gilt:

$$R = 8{,}314 \text{ Joule/Grad} \cdot \text{Mol}.$$

Um $R$ in Meterkilopond auszudrücken, braucht man nur den Druck in $\text{kp/m}^2$ und das Molvolumen in $\text{m}^3$ auszudrücken. 1 phys. Atmosphäre entspricht ja bekanntlich 1,0333 $\text{kp/cm}^2$ bzw. $1{,}0333 \cdot 10^4$ $\text{kp/m}^2$ und 22,415 l sind $22{,}415 \cdot 10^{-3}$ $\text{m}^3$, damit wird:

$$R = \frac{1{,}0333 \cdot 10^4 \cdot 22{,}415 \cdot 10^{-3}}{273{,}16} = 0{,}8477 \text{ mkp/Grad} \cdot \text{Mol}.$$

0,4268 mkp entsprechen 1 cal (mechanisches Wärme-Äquivalent), also wird

$$R = \frac{0{,}8477}{0{,}4268} = 1{,}987 \text{ cal/Grad} \cdot \text{Mol}.$$

(1 cal = 1 Kalorie ist die Wärmemenge, die man benötigt, um 1 g Wasser von 14,5° C auf 15,5° C zu erwärmen.)

In der nachfolgenden Tabelle sind die einzelnen Zahlenwerte zur Übersicht zusammengestellt:

| | $\frac{\text{l} \cdot \text{atm}}{\text{Grad} \cdot \text{Mol}}$ | $\frac{\text{Torr} \cdot \text{cm}^3}{\text{Grad} \cdot \text{Mol}}$ | $\frac{\text{erg}}{\text{Grad} \cdot \text{Mol}}$ | $\frac{\text{Joule}}{\text{Grad} \cdot \text{Mol}}$ | $\frac{\text{mkp}}{\text{Grad} \cdot \text{Mol}}$ | $\frac{\text{cal}}{\text{Grad} \cdot \text{Mol}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $R =$ | 0,08205 | 62396 | $8{,}314 \cdot 10^7$ | 8,314 | 0,8477 | 1,987 |

*Bestimmung des Molekulargewichtes von Gasen.* Auf Grund des Gasgesetzes kann man leicht das Molekulargewicht eines Gases bestimmen. Hierzu braucht man nur das Gewicht eines bestimmten Volumens des Gases bei bekanntem Druck und bekannter Temperatur zu messen. Dann erhält man nach dem Gasgesetz die Zahl $n$. $n$ gibt an, wieviel Mole des Gases eingewogen worden sind. Daraus kann man leicht berechnen, wieviel ein Mol wiegt, d.h. das Molekulargewicht. Hierauf beruht z.B. die Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes von verdampfbaren Stoffen nach VIKTOR MEYER. Wie *Abbildung 5* zeigt, besteht der Apparat nach VIKTOR MEYER aus einer längeren auf höhere Temperatur geheizten Röhre, die mit Luft gefüllt ist. An die Röhre schließt sich ein Glasrohr an, das gebogen ist und in ein mit Wasser gefülltes Gefäß eintaucht. Über der Öffnung des Glasrohres befindet sich eine vollkommen mit Wasser gefüllte kalibrierte Röhre. Durch vorsichtiges Hineindrücken von Luft kann man erreichen, daß das eintauchende Rohr gänzlich mit Luft gefüllt ist. Von dem seitlichen Stutzen $S$ aus kann man eine abgewogene Menge der Untersuchungssubstanz, die sich in einem kleinen Löffelchen oberhalb des geheizten Rohres befindet, in die Tiefe des Rohres einkippen. Dort verdampft die Substanz sofort am Boden des heißen Rohres. Durch die entstehende Dampfmenge wird eine gleich große heiße Luftmenge aus dem heißen Rohr verdrängt. Diese Luftmenge kühlt sich außerhalb des geheizten Rohres auf Zimmertemperatur ab. Eine ihr gleiche Menge Luft entweicht aus dem in das Wasser eintauchenden Rohr und wird in dem darüber befindlichen kalibrierten Rohr aufgefangen. Da sich die aus dem heißen Rohr austretende Luftmenge bei ihrer Abkühlung auf Zimmertemperatur entsprechend zusammenzieht, ist das Vo-

lumen der im kalibrierten Rohr aufgefangenen Luftmenge gleich dem Volumen der im heißen Rohr gebildeten Dampfmenge der Untersuchungssubstanz bei Zimmertemperatur. Das heißt, man mißt auf diese Weise direkt das Volumen, das eine Gasmenge bei Zimmertemperatur einnimmt, welche bei der Temperatur des geheizten Rohres das gleiche Volumen hat wie die aus der Substanz gebildete Dampfmenge. Das Molekulargewicht ergibt sich also einfach nach dem Gasgesetz aus der eingewogenen Menge Substanz und der Zahl $n$, wobei für $T$ unabhängig von der Temperatur im heißen Rohr einfach die Zimmertemperatur eingesetzt werden kann. Bezeichnen wir mit $\varrho$ die Dichte eines Stoffes, so besteht zwischen Dichte und Molekulargewicht auf Grund des Gasgesetzes die folgende einfache mathematische Beziehung:

$$\varrho = \frac{pM}{RT}. \qquad (12)$$

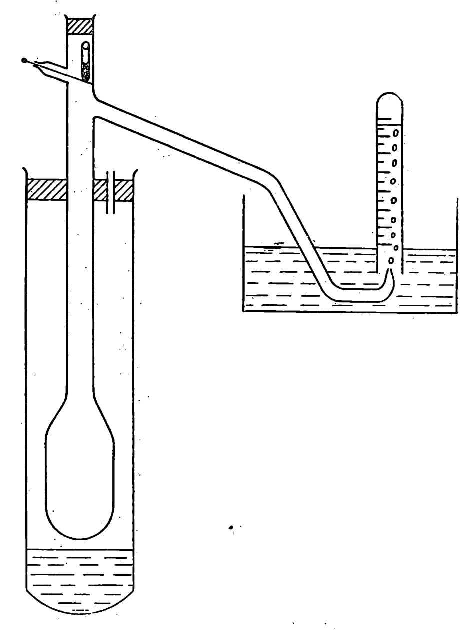


Abb. 5. Apparat zur Molekulargewichtsbestimmung nach VICTOR MEYER

*Die barometrische Höhenformel.* Bekanntlich nimmt der Druck der Luft mit zunehmendem Abstand vom Erdboden ab. Die Druckabnahme beträgt in der Nähe der Erdoberfläche je 10 m Höhendifferenz etwa 1 mmHg. Die Ursache für die Druckabnahme in der Luft ist die gleiche wie für die Abnahme des Druckes in einem Gewässer vom Grunde bis zur Oberfläche. Die Dimension des Druckes ist: Kraft/Fläche. Der Luftdruck übt auf jeden Quadratzentimeter eine Kraft aus, die, analog dem hydrostatischen Druck, gleich dem Gesamtgewicht der Luftsäule von 1 cm² Querschnitt ist, und deren Länge gleich der Gesamthöhe der Atmosphäre ist. Das Gewicht dieser Säule wird nach oben mit zunehmender Höhe immer kleiner, da ja das Gewicht der unteren Schichten wegfällt. Zum Unterschied vom hydrostatischen Druck nimmt aber der Luftdruck nicht linear proportional der Höhe ab. Sonst müßte er in 7,5 km Höhe Null sein. Der Luftdruck nimmt mit zunehmender Höhe immer langsamer ab. Die Ursache ist die Kompressibilität der Luft. In den unteren Schichten der Luft, wo der Druck größer ist, wird die Luft stärker zusammengedrückt. Das Gewicht eines cm³ Luft ist also dort größer, so daß die Luft in Erdnähe dichter ist als in größerer Höhe.

Um das allgemeine Gesetz des Druckabfalles in der Atmosphäre zu finden, betrachten wir eine dünne Luftschicht in der Höhe $h$ und von der Dicke $dh$. In der Schicht herrsche der Druck $p$. Der Druckunterschied zwischen der

Unterseite und der Oberseite der Schicht sei $dp$, die Temperatur sei $T$. Wenn das Gesamtgewicht der Luftsäule von 1 cm² Querschnitt über der Höhe $h$ den Betrag $G$ hat, so ist das Gewicht in der Höhe $h + dh$ um das Gewicht der Luftscheibe von der Dicke $dh$ und 1 cm² Fläche kleiner als $G$, d.h., die Druckänderung $dp$ in der Schicht von der Dicke $dh$ beträgt demnach:

$$dp = -\varrho g dh. \tag{13}$$

Nach dem Gasgesetz gilt (2.12), d.h., es ergibt sich:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dh. \tag{14}$$

Wenn man (14) integriert:

$$\int_{p_0}^{p_h} \frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} \int_{h_0}^{h} dh, \tag{15}$$

erhält man

$$\ln \frac{p_h}{p_0} = -\frac{Mg}{RT} (h - h_0). \tag{16}$$

Die barometrische Höhenformel kann man demnach auch in folgender Form schreiben:

$$p_h = p_0 \cdot e^{-\frac{Mg(h-h_0)}{RT}}. \tag{17}$$

Bei der Anwendung dieser Formel zur Berechnung des Druckes in sehr großen Höhen muß man berücksichtigen, daß die Erdbeschleunigung $g$ keine konstante Größe ist, sondern gleichfalls von der Höhe $h$ abhängt. Die Formel (17) zeigt, daß die Stärke des Druckabfalles in der Höhe vom Molekulargewicht abhängt und um so größer ist, je größer das Molekulargewicht ist. Bei schweren Gasen fällt also der Druck mit wachsender Höhe schneller ab als bei leichten Gasen. Dies bewirkt, daß sich die prozentuale Zusammensetzung eines Gasgemisches gleichfalls mit zunehmender Höhe ändert. Am Erdboden ist der prozentuale Anteil der schweren Gase am größten und der leichten Gase am kleinsten. In sehr großen Höhen überwiegen die leichten Gase, welche man am Erdboden nur in sehr geringer Konzentration findet. Die barometrische Höhenformel ist wichtig, weil sie in einem späteren Kapitel bei der Lösung einer sehr bedeutenden Frage verwendet wird, nämlich bei der Berechnung der Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle in einem Gas.

Nach (2.10) können die Drucke $p_h$ und $p_0$ in (17) auch durch die Dichten $\varrho_h$ und $\varrho_0$ in den betreffenden Höhen ausgedrückt werden:

$$\varrho_h = \varrho_0 \cdot e^{-\frac{Mg(h-h_0)}{RT}}. \tag{18}$$

Für ein bestimmtes Volumenelement eines Gases ist die Gasdichte stets direkt proportional der Zahl der darin enthaltenen Teilchen. In bezug auf die

Teilchenzahlen $N_h$ und $N_0$ gelangt man dann zu folgender Form der barometrischen Höhenformel:

$$N_h = N_0 \cdot e^{-\frac{M g (h - h_0)}{R T}} \tag{19}$$

Wir wollen nun (2.17) in einigen Zahlenbeispielen anwenden. Setzen wir für $M$ das mittlere Molekulargewicht (vgl. § 11) der Luft 29 ein, so ergibt sich mit $T = 273°$ C und $H = h - h_0$

$$p_h = p_0 \cdot e^{-\frac{H\,[\mathrm{km}]}{8}} = p_0 \cdot 10^{-\frac{H\,[\mathrm{km}]}{18,4}} . \tag{20}$$

In 18,4 km Höhe sinkt also der Luftdruck auf den 10. Teil (Voraussetzung für die Gültigkeit von (2.17) und (2.20) ist, daß $T$ in allen Höhen den gleichen Wert hat; denn nur dann führt die Integration von (2.14b) auf (2.17)). Erst in unendlicher Höhe würde nach (2.20) der Luftdruck auf Null absinken. Wegen der atomistischen Struktur wird aber schon in endlichen Höhen der Druck praktisch Null, nämlich dann, wenn sich nur noch so wenig Moleküle in einem bestimmten Raum befinden, daß man nicht mehr von „Druck" sprechen kann. Wenn wir nach (2.19) mit den Teilchenzahlen rechnen und die Zustandsgleichung idealer Gase anwenden, ergibt sich, daß sich in etwa 380 km noch durchschnittlich ein Teilchen im Liter befindet. In 520 km Höhe ist es ein Teilchen pro km³, in 670 km Höhe ein Teilchen in einer Kugelschale rund um die Erdkugel mit einer Dicke von 1 km. Außerhalb 810 km Abstand von der Erde befindet sich im Durchschnitt überhaupt nur noch *ein Molekül* von den rund $10^{44}$ Molekülen der Erdatmosphäre. (Die gesamte Erdkugel enthält etwa $10^{50}$ Moleküle.) Allerdings haben wir jetzt bei der Rechnung einen groben Fehler gemacht, indem wir die Zusammensetzung und damit das mittlere Molekulargewicht der Luft in allen Höhen als gleich angenommen haben. Tatsächlich überwiegen mit wachsender Höhe die leichten Gase in der Lufthülle. Wir müssen also die barometrische Höhenformel für jedes Gas einzeln anwenden, indem wir für $p_0$ seinen Partialdruck (vgl. § 11) an der Erdoberfläche einsetzen. Bei einem Gesamtdruck von 1 atm betragen diese Partialdrücke etwa:

| | |
|---|---|
| $p_{N_2} = 0{,}78$ atm | $p_{Ne} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ atm |
| $p_{O_2} = 0{,}21$ | $p_{He} = 5{,}2 \cdot 10^{-6}$ |
| $p_{Ar} = 0{,}0093$ | $p_{Kr} = 1{,}0 \cdot 10^{-6}$ |
| $p_{CO_2} = 3 \cdot 10^{-4}$ | $p_{H_2} \approx 5 \cdot 10^{-7}$ |

Wir können nun für jedes der genannten Gase die Höhe bestimmen, oberhalb der sich im Durchschnitt noch ein Molekül des jeweiligen Gases befindet. Die Rechnung nach der barometrischen Höhenformel ergibt

| | | | |
|---|---|---|---|
| $N_2$ | 840 km | Ne | 1050 km |
| $O_2$ | 730 | He | 5230 |
| Ar | 560 | Kr | 240 |
| $CO_2$ | 490 | $H_2$ | 10300 |

Die Wasserstoffatmosphäre reicht also am weitesten nach oben, obwohl $H_2$ an der Erdoberfläche nur einen verschwindenden Anteil der Gesamtatmosphäre darstellt.

Genau genommen sind aber auch diese Zahlen noch nicht richtig. Einmal muß berücksichtigt werden, daß die zweiatomigen Gase bei sehr niedrigen Drücken dissoziieren; dann

ist bei den großen Höhen, um die es sich hier handelt, die Annahme der Temperaturkonstanz nicht mehr gerechtfertigt. Schließlich muß noch die Abnahme der Erdbeschleunigung in Betracht gezogen werden (was zu einer Vergrößerung der berechneten Höhen führt).

Formel (2.19) hat bei der Anwendung auf Suspensionen und Lösungen kolloidaler Teilchen eine große Bedeutung erlangt. Bei genügender Verdünnung (weitgehender Ausschaltung der zwischen den suspendierten bzw. gelösten Teilchen wirksamen Anziehungskräfte) stellt sich in der Suspension bzw. in der kolloidalen Lösung nach einiger Zeit ein Verteilungsgleichgewicht ein (*Sedimentationsgleichgewicht*), auf das die barometrische Höhenformel angewendet werden kann. Die Anzahl der sedimentierten Teilchen nimmt exponentiell mit der Höhe ab. Bestimmt man durch direktes Auszählen die Teilchenzahl in zwei bekannten Höhen, so erhält man aus (2.19) das Molekulargewicht des sedimentierten Stoffes. Ist weiter die Masse $m$ der sedimentierten Teilchen bekannt, so bietet (2.19) auf Grund der Beziehung

$$m N_L = M \qquad (20)$$

eine Möglichkeit zur Bestimmung der LOSCHMIDTschen Zahl $N_L$. Auf diesem Wege wurde erstmalig im Jahre 1910 von PERRIN eine Bestimmung der LOSCHMIDTschen Zahl durchgeführt, die allerdings einen noch recht fehlerhaften Wert von $N_L = 6{,}8 \cdot 10^{23}$ ergab (siehe *Abbildung 6*). Erst spätere von WESTGREN angestellte Messungen an kolloiden Gold- und Selenteilchen führten zu dem Wert $N_L = 6{,}05 \cdot 10^{23}$, der sehr gut mit den Ergebnissen übereinstimmt, die auf Grund anderer Bestimmungsmethoden erhalten wurden. Für die praktische Anwendung von (19) zur Bestimmung von $M$ oder $N_L$ wählt man Stoffe aus, die ein großes Molekulargewicht haben, da dann die Höhendifferenz $\Delta h = h - h_0$ für ein gegebenes Verhältnis $\frac{N_h}{N_0}$ klein genug wird. Weiter muß berücksichtigt werden, daß auf Grund des Auftriebes des Lösungsmittels die Erdbeschleunigung $g$ nicht voll auf die sedimentierten Teilchen wirksam wird.

Abb. 6. Sedimentationsgleichgewicht von Mastixteilchen (nach PERRIN) Abstand von Schicht zu Schicht 30 $\mu$

Auch die von SVEDBERG eingeführte Methode der Molekulargewichtsbestimmung von Eiweißstoffen unter Verwendung einer Ultrazentrifuge (Zentrifuge hoher Umdrehungszahl) beruht auf der Ausbildung eines Sedimentationsgleichgewichtes. (siehe *Abbildung 7*). In einem Zentrifugalfeld steht ein Teil-

chen unter der Wirkung der Zentrifugalkraft, die in Abhängigkeit von der Drehzahl der Zentrifuge und dem Abstand des Teilchens vom Rotationszentrum Be-

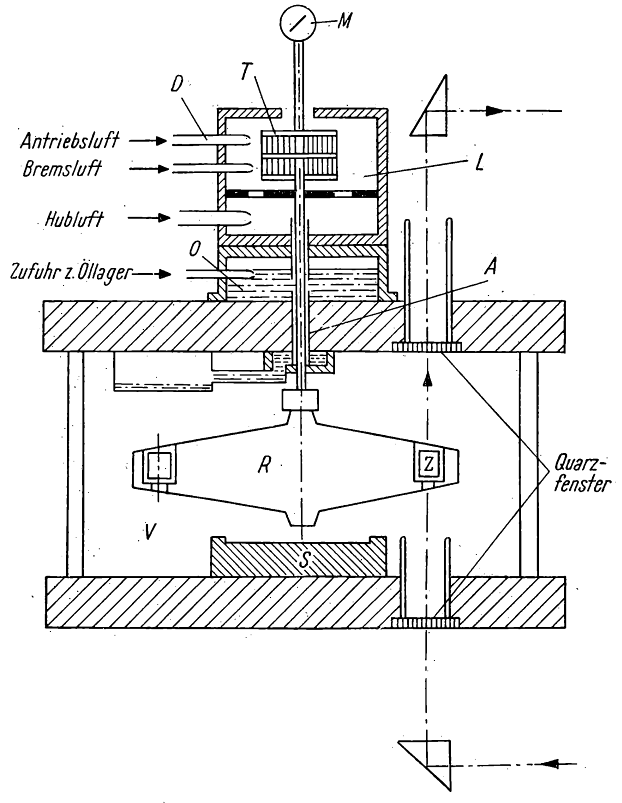



Abb. 7. Querschnitt durch eine Ultrazentrifuge

träge aufweist, die weit höher als die Schwerkraft im normalen Gravitationsfeld sind.[1]) Die Ausbildung einer stationären Konzentrationsverteilung

---

[1]) Für die Zentrifugalbeschleunigung gilt: $b_r = \frac{v^2}{r} = \omega^2 \cdot r$ ($v$ = Umfangsgeschwindigkeit, $\omega$ = Winkelgeschwindigkeit, $r$ = Abstand von der Drehachse).

Nehmen wir einen Abstand des Teilchens von der Drehachse von $r = 10$ cm und eine Umfangsgeschwindigkeit in diesem Abstand von $v = 50\,000\ \mathrm{cm} \cdot \mathrm{sec}^{-1}$ entsprechend einer Drehzahl von $n = \frac{v}{2r\pi} = 48\,000\ \mathrm{min}^{-1}$ an, so ergibt sich:

$$b_r = \frac{(5 \cdot 10^4)^2\ \mathrm{cm}^2\,\mathrm{s}^{-2}}{10^1\ \mathrm{cm}} = 2{,}5 \cdot 10^8\ \mathrm{cm\,s}^{-2}.$$

Diese Beschleunigung ist also um den Faktor $2{,}5 \cdot 10^5$ größer als die Fallbeschleunigung $g$.

(Sedimentationsgleichgewicht) erfordert daher bei entsprechender Wahl der Versuchsbedingungen Zentrifugengefäße von nur einigen Zentimetern Länge. Die Bestimmung des Konzentrationsgefälles erfolgt in der Regel auf photometrischem oder refraktometrischem Wege.

PERRIN ermittelte zur Bestimmung der LOSCHMIDTschen Zahl nach der Sedimentationsmethode folgende Meßwerte: Für in Wasser suspendierte Gummiteilchen der Dichte $\varrho_1 = 1{,}21\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ und des Radius $r = 2{,}12 \cdot 10^{-5}$ cm ergab sich bei $t = 20°$ C für eine Höhendifferenz $\Delta h = h - h_0 = 0{,}0030$ cm ein Verhältnis der Teilchenzahlen von $\frac{N_h}{N_0} = 0{,}5$. Die Dichte des Wassers beträgt bei 20° C $\varrho_2 = 0{,}9982\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Auf Grund des Auftriebs ist an Stelle $g$ in (19) zu setzen $g\left(1 - \frac{\varrho_2}{\varrho_1}\right)$. Es ergibt sich:

$$\ln \frac{N}{N_0} = - \frac{Mg\left(1 - \frac{\varrho_2}{\varrho_1}\right)\Delta h}{RT}. \tag{21}$$

Die Masse eines einzelnen Teilchens errechnete sich zu:

$$m = \varrho_1 v = \varrho_1 \frac{4}{3} r^3 \pi = 1{,}21 \frac{4}{3} \pi (2{,}12 \cdot 10^{-5})^3 = 4{,}83 \cdot 10^{-14}\,[\text{g}].$$

Allgemein gilt:

$$M = m \cdot N_L.$$

In (21) eingesetzt, ergibt sich

$$\ln \frac{N}{N_0} = - \frac{m \cdot N_L \cdot g\left(1 - \frac{\varrho_2}{\varrho_1}\right)\Delta h}{RT}. \tag{22}$$

In (22) sind alle Größen bekannt, außer $N_L$, welches sich also errechnen läßt:

$$N_L = - \frac{RT \ln \frac{N}{N_0}}{mg\left(1 - \frac{\varrho_2}{\varrho_1}\right)\Delta h} = 6{,}8 \cdot 10^{23}\,[\text{Mol}^{-1}] \tag{23}$$

K. O. PEDERSEN (Biochem. J. **30**, 967 (1936) ermittelte bei einer Molgewichtsbestimmung von Laktoglobulin mit einer Ultrazentrifuge die folgenden Versuchsdaten:
$c_2 = 2{,}31\ \text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ und $c_1 = 1{,}30\ \text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ (Konzentration der wäßrigen Eiweißlösung in der Entfernung $x_2 = 5{,}15$ cm und $x_1 = 4{,}90$ cm von der Drehachse), Dichte der Lösung $\varrho_L = 1{,}034\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, partielles spezifisches Volumen des gelösten Stoffes $V_0 = 0{,}7514\ \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, $\omega = 1{,}149 \cdot 10^3\ \text{s}^{-1}$, $T = 293{,}2°$ K.
Die Berechnung des Molekulargewichtes erfolgt nach der Formel

$$M = \frac{2\,RT \ln \frac{c_2}{c_1}}{(1 - V_0 \varrho_L)\,\omega^2 (x_2^2 - x_1^2)} = 3{,}76 \cdot 10^4 \left[\frac{\text{g}}{\text{Mol}}\right].$$

### *§ 3. Kinetische Ableitung des Gasgesetzes*

Wir machen für ein Gas die folgenden vereinfachenden Annahmen:

1. Das Volumen der Moleküle soll, verglichen mit dem Gesamtvolumen des Gases, verschwindend gering sein.

2. Zwischen den Molekülen sollen keine Anziehungs- und Abstoßungskräfte auftreten, mit einer Ausnahme: im Augenblick des Zusammenstoßes.

3. Die Zusammenstöße zwischen den Molekülen sollen vollkommen elastische Stöße sein, d.h., die Summe der Bewegungsenergien soll vor und nach dem Stoß die gleiche sein.

Diese drei Annahmen schließen die Existenz irgendwelcher potentieller Energien im Gase nicht aus (einschließlich potentieller „chemischer" Energie). Sie besagen nur, daß diese potentiellen Energien durch die Zusammenstöße nicht beeinflußt werden, da ja alle Stöße stets vollkommen elastisch verlaufen. Anders ausgedrückt besagt dies, daß irgendwelche Prozesse, bei denen kinetische und potentielle Energien ineinander übergehen können, nicht in Betracht gezogen werden sollen. Wir beschränken uns also auf denjenigen Teil der inneren Energie, der als kinetische Energie der translatorischen Bewegung der Moleküle vorliegt.

Wir betrachten ein solches Gas, das in einem Würfel von 1 $cm^3$ Inhalt eingeschlossen ist. Der Druck, den das Gas auf die Wände des Würfels ausübt, kommt offenbar durch den Anprall der Gasmoleküle zustande. Wir wollen diesen Druck berechnen. Die Gesamtzahl der Moleküle sei $N$, ihre Geschwindigkeit $w$. Dann wird von allen Molekülen in der Zeit $dt$ ein Bruchteil $dN$ auf jede der 6 Würfelflächen auftreffen. Der Bruchteil $dN$ ist um so größer, je größer die Geschwindigkeit ist. Er beträgt

$$dN = \frac{N}{6}\, w\, dt. \tag{1}$$

(Dabei wurde angenommen, daß nur Geschwindigkeitsvektoren senkrecht zu den Würfelflächen vorkommen und daß jeweils $N/6$ Teilchen die gleiche Geschwindigkeitsrichtung besitzen.)

Bezeichnen wir mit $m$ die Masse eines Moleküls, so beträgt die Impulsänderung bei jedem Anprall eines Moleküls

$$2\, m w. \tag{2}$$

Der Impuls eines einzelnen Moleküls beträgt nämlich $m \cdot w$. Beim elastischen Stoß an der Wand wird in der ersten Phase das Molekül bis zur Geschwindigkeit Null abgebremst, wobei die Impulsänderung $m \cdot w$ beträgt. In der zweiten Phase wird es elastisch wieder abgeschleudert, wobei es die Wand wieder mit der Geschwindigkeit $w$ verläßt, so daß eine weitere Impulsänderung vom Betrage $m \cdot w$ in gleicher Größe und Richtung erfolgt. Die gesamte Impulsänderung, die alle Teilchen erfahren, die in der Zeit $dt$ auf eine Würfelfläche treffen, ist also

$$d\pi = 2\, m w \cdot dN = \frac{N m w^2}{3}\, dt. \tag{3}$$

Da nach

$$\frac{d\pi}{dt} = K \tag{4}$$

die zeitliche Impulsänderung gleich der wirksamen Kraft ist, beträgt die auf die Wand von 1 cm² Fläche ausgeübte Kraft, d.h. der Druck,

$$p = \frac{N m w^2}{3} = \frac{\varrho w^2}{3}. \tag{5}$$

Bezeichnen wir mit $N_L$ (LOSCHMIDTsche Zahl) die Zahl der Moleküle in einem Mol und mit $n$ die Zahl der Mole im Volumen $V$, so gilt

$$N = N_L \cdot \frac{n}{V}. \tag{6}$$

Aus (3.5) folgt also

$$p = \frac{N_L \cdot n \cdot m w^2}{3\,V}. \tag{7}$$

Bezeichnet man mit $M$ das Molekulargewicht eines Stoffes, so gilt

$$N_L \cdot m = M. \tag{8}$$

Demnach läßt sich (3.7) wie folgt umformen:

$$p\,V = \frac{n M w^2}{3}. \tag{9}$$

An dieser Stelle wollen wir bemerken, daß die Annahmen, alle Moleküle hätten die gleiche Geschwindigkeit und würden stets senkrecht auf die Wände des Würfels aufprallen, in Wirklichkeit nicht erfüllt sind. Eine eingehendere Berechnung zeigt, daß Gleichung (3.9) jedoch genau erfüllt ist, wenn $\overline{w^2}$ an Stelle von $w^2$ gesetzt wird, d.h. das arithmetische Mittel aus allen in Wirklichkeit vorkommenden $w^2$-Werten. Auch die Tatsache, daß die Bewegung der Moleküle keineswegs in senkrechter Richtung zur Wand erfolgt, ändert an dem Resultat nichts. Wir können nämlich jede Bewegung mit der Geschwindigkeit $w$ in drei Raumkomponenten $w_x$, $w_y$, $w_z$ aufspalten, für welche (nach dem Satz des PYTHAGORAS) gilt:

$$w^2 = w_x^2 + w_y^2 + w_z^2. \tag{10}$$

Da demnach die Summe der Quadrate der Geschwindigkeitskomponenten gleich dem Quadrat des Geschwindigkeitsbetrages ist, bleibt das Ergebnis unserer obigen Rechnung unangetastet. $\overline{w^2}$ nennt man das mittlere Geschwindigkeitsquadrat. Die Geschwindigkeit

$$w_q = \sqrt{\overline{w^2}} = \sqrt{\frac{\Sigma w^2}{N}} \tag{11}$$

ist nicht identisch mit der mittleren Geschwindigkeit

$$\bar{w} = \frac{\Sigma w}{N}. \tag{12}$$

Gleichung (3.9) besagt, daß das Produkt aus Druck und Volumen vom Molekulargewicht und der Geschwindigkeit $w_q$ der Moleküle abhängig ist. Bezeichnen wir mit $E$ die kinetische Translationsenergie sämtlicher Moleküle, so gilt offenbar

$$E = \frac{n M \overline{w^2}}{2}, \tag{13}$$

d.h.

$$p V = \frac{2}{3} E. \tag{14}$$

Ein Vergleich mit dem Gasgesetz ergibt

$$p V = \frac{2}{3} E = n R T; \tag{15}$$

d.h. aber, daß die Gesamtbewegungsenergie aller Moleküle direkt proportional der Temperatur ist. Auf diese Weise erhält die Temperatur eine klare physikalische Deutung: *Bei einem „idealen" Gas ist die Summe der kinetischen Energien der Moleküle proportional der Temperatur.* Für die gesamte Molekular-Energie der translatorischen Bewegung der Moleküle eines „idealen" Gases ergibt sich demnach:

$$U_{\mathrm{tr}} = \frac{3}{2} n R T. \tag{16}$$

Es sei hier nochmals betont, daß dieser Berechnung die bestimmte Voraussetzung zugrunde liegt, daß die Moleküle des Gases keine andere Möglichkeit haben, die durch Zusammenstöße mit anderen Molekülen aufgenommene Energie zu übernehmen, als durch Erhöhung der Geschwindigkeit ihrer Bewegung durch den Raum. Wir werden später sehen, daß viele Moleküle die Möglichkeit haben, aus Zusammenstößen mit anderen Molekülen gewonnene Energie auch noch in anderer Form zu speichern (Schwingungen und Rotationen). Dann ist der temperaturabhängige Teil der Molekular-Energie größer als nach Formel (16). Wie später noch ausführlicher dargelegt wird, bezeichnet man $U$ als die „innere" Energie des Gases. Gleichung (9) besagt außerdem, daß die Geschwindigkeit der Moleküle bei einer gegebenen Temperatur umgekehrt proportional der Wurzel aus dem Molekulargewicht ist:

$$w_q = \sqrt{\frac{3 R T}{M}}. \tag{17}$$

Setzt man in (3.17) den Zahlenwert für $R$ ein, so erhält man:

$$w_q = 157{,}90 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad [\mathrm{m/s}]. \tag{18}$$

Für $O_2$ (bei $T = 273°$ K) erhält man $w_q = 462$ m/s, für $H_2$ 1850 m/s. Diese hohen Geschwindigkeiten werden durch direkte Messungen bestätigt, wie später noch dargelegt wird (STERNscher Versuch). Es zeigt sich übrigens auch, daß die Schallgeschwindigkeit in Gasen von der gleichen Größenordnung ist. Dies ist sehr plausibel, da ja die Schallimpulse durch Stöße von Molekül auf Molekül übertragen werden müssen.

## *§ 4. Die Geschwindigkeitsverteilung in einem idealen Gas*

In § 3 hatten wir angenommen, daß alle Moleküle des Gases die gleiche Geschwindigkeit haben. Diese Annahme ist in Wirklichkeit nicht erfüllt. Die Moleküle erleiden untereinander dauernd Zusammenstöße, wobei sie ihre Richtung und ihre Geschwindigkeit ständig ändern. Die entscheidende Grundlage der Berechnung des § 3 war die Annahme, daß die Zusammenstöße zwischen den Molekülen vollkommen elastisch sind. Dies bedeutet, daß die Summe der kinetischen Energien der zusammenstoßenden Moleküle vor und nach dem Zusammenstoß den gleichen Betrag behält. Hieraus ergibt sich, daß nicht nur die Summe aller kinetischen Energien aller Moleküle bei konstanter Temperatur konstant bleibt, sondern daß auch – über längere Zeiten gemittelt – jedes einzelne Molekül eine im zeitlichen Durchschnitt konstante kinetische Energie besitzt. Da die Stöße zwischen den Molekülen völlig regellos erfolgen, durchläuft ein einzelnes Molekül nacheinander alle möglichen Bewegungszustände und schlägt alle möglichen Bewegungsrichtungen ein. Da keine bestimmte Richtung durch irgendeinen Umstand besonders ausgezeichnet sein soll, ergibt sich, daß die Mittelwerte der kinetischen Energien für die drei Komponenten der räumlichen Bewegung den gleichen Betrag haben müssen. $\left(\text{Hierfür ergibt sich der durchschnittliche Wert } \frac{1}{2}\, k^{*} T.\right)$ Von großem Interesse ist aber nicht nur der mittlere Wert, sondern auch die tatsächliche Geschwindigkeitsverteilung. Von vornherein ist zu erwarten, daß eine bestimmte mittlere Geschwindigkeit sehr häufig vorkommt, während größere und kleinere Geschwindigkeiten um so seltener sein werden, je mehr sie von dem häufigsten Wert abweichen. Um ein exaktes Maß zu erhalten, ist es zweckmäßig, die Zahl der Moleküle, deren Geschwindigkeit innerhalb eines bestimmten Intervalls liegt, mit der Gesamtzahl zu vergleichen und die Abhängigkeit des Verhältnisses dieser beiden Zahlen von der Lage des Geschwindigkeitsintervalls als Funktion darzustellen. Bezeichnen wir die Grenzen unseres Intervalls mit $w$ und $w + dw$ und die Zahl der Moleküle, die Geschwindigkeiten innerhalb dieses

* Boltzmann – Konst.

folgt aus (3,9 durch Vergleich mit der Gasgleichung und Einführung von k

Intervalls besitzen, mit $dN$ sowie die Gesamtzahl mit $N$, so stellt sich als das Ziel unserer Überlegungen die Auffindung der folgenden Funktion heraus:

$$\frac{dN}{N} = f(w)\,dw. \tag{1}$$

Mit dem Faktor $dw$ bringen wir zum Ausdruck, daß $dN/N$ nicht nur von der jeweiligen Geschwindigkeit $w$ abhängt, sondern außerdem bei genügend kleinem $dw$ diesem Wert proportional ist. Je größer nämlich das Geschwindigkeitsintervall $dw$ gewählt wird, um so mehr Teilchen werden wir darin finden. Andererseits dürfen wir offensichtlich auch das Geschwindigkeitsintervall nicht zu klein wählen, solange wir es mit einer begrenzten Gesamtzahl von Molekülen zu tun haben, weil dann schließlich so wenige Moleküle in das Intervall fallen, daß die Zahl sehr stark vom Zufall abhängen wird.

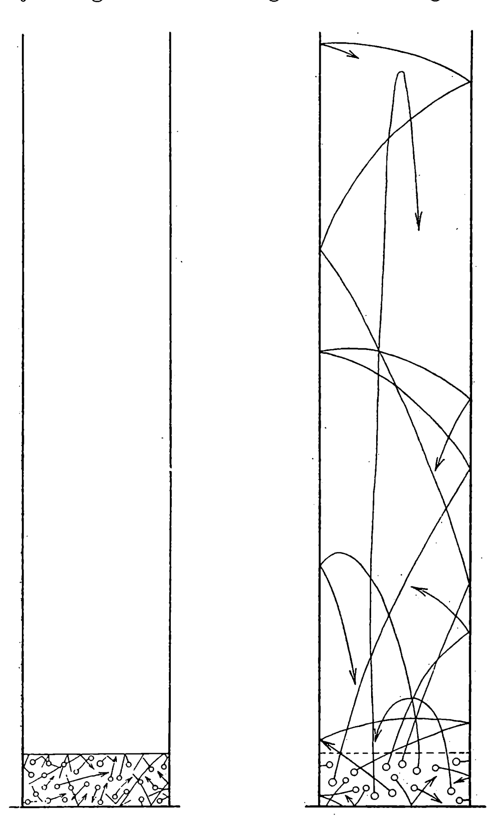


Abb. 8. Schematische Darstellung des Zustandekommens der barometrischen Verteilung (Wurfparabeln der ursprünglich am Boden des Gefäßes befindlichen Moleküle)

Bei unserer Berechnung gehen wir von der barometrischen Höhenformel aus. Wir können uns das Zustandekommen der stationären Verteilung in einem langen senkrechten Rohr folgendermaßen vorstellen (siehe *Abbildung 8*): Zu Anfang unseres Versuches haben wir am Boden des Rohres, durch eine Trennwand vom übrigen Rohr abgetrennt, eine gewisse Menge Gas in einem kleinen Volumen. Die Trennwand wird dann plötzlich weggenommen. Die Moleküle, die bisher an die Trennwand prallten und dort reflektiert wurden, können sich nun frei nach oben bewegen. Wenn wir von Zusammenstößen absehen, werden sie sich auf Wurfparabeln bewegen und eine um so größere Steighöhe erreichen, je größer ihre jeweilige Geschwindigkeitskomponente in senkrechter Richtung nach oben gerade ist. Da die Zahl der schnellen Moleküle kleiner ist als die Zahl der langsamen, und da sich im Augenblick der Beseitigung der Trennwand im Ganzen eben-

soviele Moleküle gerade nach unten bewegen wie nach oben, nimmt die Zahl der Moleküle mit zunehmender Höhe ab. Wir betrachten nur die eine Hälfte aller Moleküle, die gerade Bewegungskomponenten nach oben haben. Unter unseren Versuchsbedingungen verläuft die Expansion des Gases „adiabatisch", d.h. ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung und ohne äußere Arbeitsleistung. Die innere Energie des Gases ändert sich also nicht. Auch das Produkt $pv$ bleibt für jedes infinitesimal kleine Volumenelement, das nach oben gelangt, konstant. Demnach kann sich auch die Temperatur des Gases bei diesem Vorgang nicht verändern. (Voraussetzung ist hierbei übrigens, daß der Boden des Gefäßes festgehalten wird.)

In der sich schließlich ergebenden räumlichen Verteilung der Moleküle in senkrechter Richtung nach oben muß also die Geschwindigkeitsverteilung in dem Gasvolumen vor Beginn des Versuchs zum Ausdruck kommen. Allerdings kommt nur die Häufigkeit von Geschwindigkeitskomponenten in einer Richtung, nämlich senkrecht nach oben, zum Ausdruck. Wenn wir die sich stationär einstellende räumliche Verteilung kennen, muß sich daraus die ursprüngliche Geschwindigkeitsverteilung berechnen lassen. Diese räumliche Verteilung wird durch die barometrische Höhenformel beschrieben:

$$\frac{p_h}{p_0} = e^{-\frac{mg(h-h_0)}{kT}} = \frac{N_h}{N_0}. \tag{2}$$

An Stelle des Quotienten $p_h/p_0$ können wir wegen der Temperaturkonstanz auch das Verhältnis der Molekülzahlen $N_h/N_0$ setzen. Der Anteil $dN$ aller $N$ Teilchen einer unendlich hohen Säule, die sich in einer Schicht zwischen den Höhen $h$ und $h + dh$ befinden, ist danach gegeben durch

$$\frac{dN}{N} = \frac{e^{-\frac{mg(h-h_0)}{kT}} \cdot dh}{\int\limits_{h_0}^{\infty} e^{-\frac{mg(h-h_0)}{kT}} dh} = \frac{mg}{kT} \cdot e^{-\frac{mg(h-h_0)}{kT}} \cdot dh. \tag{3}$$

Daraus erhalten wir sofort den Anteil aller Teilchen oberhalb $h$:

$$\frac{N_{>h}}{N} = \frac{\int\limits_{h}^{\infty} e^{-\frac{mg(h-h_0)}{kT}} \cdot dh}{\int\limits_{h_0}^{\infty} e^{-\frac{mg(h-h_0)}{kT}} \cdot dh} = e^{-\frac{mg(h-h_0)}{kT}}; \tag{4}$$

$mg(h - h_0)$ ist einfach der Gewinn an potentieller Energie im Schwerefeld der Erde, den ein Teilchen erzielt hat, wenn es die Höhe $h$ erreicht hat. Dieser Betrag an potentieller Energie kann nur seinem Vorrat an kinetischer Energie entstammen, über den es am Boden des Gefäßes verfügte. In die Höhe $h$ und darüber können offensichtlich nur solche Teilchen gelangen, deren kinetische

Energie, allein bezogen auf die senkrecht nach oben gerichtete Komponente, mindestens den Betrag

$$\frac{mw^2}{2} = mg(h - h_0) \tag{5}$$

erreichte. Langsamere Moleküle können nicht so hoch kommen. Demnach ist unter allen Molekülen, die durch eine waagerechte Ebene dicht über $h_0$ nach oben fliegen, $\frac{N_{>h}}{N}$ der Bruchteil aller Teilchen, deren kinetische Energie (soweit sie nur aus der senkrecht nach oben gerichteten Geschwindigkeitskomponente berechnet wurde) $\frac{1}{2}mw^2$ übertrifft. Bezeichnen wir diese kinetische Energie mit $E$, so gilt

$$\frac{N_{>E}}{N} = e^{-\frac{E}{kT}}. \tag{6}$$

Der Bruchteil aller Teilchen, die eine senkrecht zur Geschwindigkeitsrichtung liegende Ebene mit Geschwindigkeiten größer als $w$ durchschreiten, ist gegeben durch

$$\frac{N_{>E}}{N} = \frac{\int\limits_w^\infty f(w)\cdot w\cdot dw}{\int\limits_0^\infty f(w)w\cdot dw} = \frac{1}{\alpha}\int\limits_w^\infty f(w)\,w\cdot dw, \tag{7}$$

wobei $f(w)$ die in (4.1) eingeführte Geschwindigkeitsverteilung ist. (Von allen Teilchen mit Geschwindigkeiten zwischen $w$ und $w + dw$ durchschreiten in der Zeiteinheit alle diejenigen die senkrecht zur Geschwindigkeitsrichtung liegende Ebene, die sich in einem Quader der Tiefe $w$ vor der Ebene befinden.) Setzen wir (7) und (6) einander gleich, so erhalten wir unter Berücksichtigung von (5):

$$\frac{1}{\alpha}\int\limits_w^\infty f(w)w\cdot dw = e^{-\frac{mw^2}{2kT}}. \tag{8}$$

Wir differenzieren auf beiden Seiten nach $w$:

$$-\frac{1}{\alpha}f(w)\,w = -\frac{mw}{kT}e^{-\frac{mw^2}{2kT}} \tag{9}$$

oder

$$f(w) = \alpha\frac{m}{kT}e^{-\frac{mw^2}{2kT}}. \tag{9a}$$

$\alpha$ ergibt sich daraus, daß

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} f(w)dw = \frac{\int dN}{N} = 1 \tag{9b}$$

sein muß.

Nun ist

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m w^2}{2kT}} \cdot dw = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m w^2}{2kT}} \cdot d\left[\left(\frac{m w^2}{2kT}\right)^{\frac{1}{2}}\right] = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} \cdot d\xi. \quad (9c)$$

Das letzte Integral hat den Wert $\sqrt{\pi}$. Damit ist

$$\frac{\alpha \cdot m}{kT} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (9d)$$

und wir erhalten schließlich

$$\frac{dN_w}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{m w^2}{2kT}} dw. \quad (10)$$

Dies ist die gesuchte Geschwindigkeitsverteilung in *einer* Richtung des Raumes.

Diese Funktion ist in *Abbildung 9* dargestellt. Sie besitzt die typische Form einer Glockenkurve, d.h. der sogenannten GAUSSschen Fehlerkurve. Die

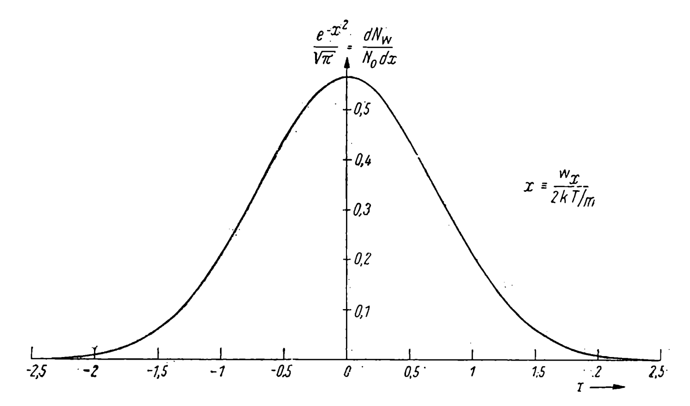



Abb. 9. Geschwindigkeitsverteilung in einer Richtung des Raumes

Kurve zeigt deutlich, daß bei der Bewegung der Moleküle keine Richtung bevorzugt ist. Die meisten Moleküle haben sehr geringe Geschwindigkeitskomponenten in einer bestimmten Richtung. In beiden Richtungen – nach oben und nach unten – nimmt die Zahl in dem Maße ab, wie die Geschwindigkeitskomponente wächst.

Uns interessiert nun die Geschwindigkeitsverteilung im Gas ohne Berücksichtigung der Richtung. Hierzu machen wir von einem Fundamentalsatz der Wahrscheinlichkeitsrechnung Gebrauch. Die Größen

$$\frac{dN_w}{N} = W' \quad (11)$$

stellen nämlich nichts anderes dar als die zahlenmäßige Angabe der Wahrscheinlichkeit, daß Geschwindigkeitskomponenten im Bereich $w$ bis $w + dw$ und der angegebenen Richtung vorkommen. Nun haben aber die Moleküle nicht nur Geschwindigkeitskomponenten in einer Richtung des Raumes, sondern ebenso in den anderen Raumrichtungen. Für jede dieser Richtungen gilt die gleiche Formel (10). Wenn ein Molekül gleichzeitig drei Geschwindigkeitskomponenten jeweils bestimmter Größe in den drei Raumrichtungen haben soll, dann ist die Wahrscheinlichkeit hierfür gleich dem Produkt aus den Einzelwahrscheinlichkeiten der drei angegebenen Komponenten. Die Wahrscheinlichkeit, eine 6 zu würfeln, ist 1/6. Mit drei Würfeln auf einmal 18 zu würfeln, hat die Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6} = \frac{1}{6^3} = \frac{1}{216}$.

Wir können also setzen

$$\frac{dN_{w_x}}{N} = W'_x; \quad \frac{dN_{w_y}}{N} = W'_y; \quad \frac{dN_{w_z}}{N} = W'_z. \tag{12}$$

Dann gilt für das gleichzeitige Eintreten der Ereignisse mit den Einzelwahrscheinlichkeiten $W'_x$, $W'_y$ und $W'_z$:

$$W'_{x,y,z} = W'_x \cdot W'_y \cdot W'_z = \frac{dN}{N}. \tag{13}$$

$W_{xyz}$ ist aber demnach die Häufigkeit einer bestimmten Geschwindigkeit $W_w$, deren Komponenten die Geschwindigkeiten $w_x$, $w_y$ und $w_z$ sind. Demnach erhalten wir:

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{m}{2\pi k T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m w_x^2}{2kT}} \cdot e^{-\frac{m w_y^2}{2kT}} \cdot e^{-\frac{m w_z^2}{2kT}} dw_x \cdot dw_y \cdot dw_z. \tag{14}$$

Nun gilt aber nach dem Lehrsatz des Pythagoras

$$w^2 = w_x^2 + w_y^2 + w_z^2. \tag{15}$$

(14) läßt sich demnach umformen in:

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{m}{2\pi k T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m w^2}{2kT}} \cdot dw_x \cdot dw_y \cdot dw_z. \tag{16}$$

(15) ist aber für konstantes $w$ die Gleichung einer Kugel mit dem Radius $w$ bei den Koordinaten $w_x$, $w_y$ und $w_z$. Da der Faktor vor den Differentialen nur vom Geschwindigkeitsbetrag $w$ abhängt, nicht aber von der Richtung des Geschwindigkeitsvektors, so kommen alle Geschwindigkeiten gleichen Betrages im Gas mit der gleichen Häufigkeit vor. Die Häufigkeit des Vorkommens eines Geschwindigkeitsbetrages zwischen $w$ und $w + dw$ ist neben $dw$ der Oberfläche der Kugel $4\pi w^2$ proportional. Dadurch geht (16) über in

$$\frac{dN}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m w^2}{2kT}} w^2 \cdot dw. \tag{16a}$$

Mathematisch bedeutet der Übergang von (14) zu (16a) die Transformation der kartesischen Koordinaten ($w_x, w_y, w_z$) in Kugelkoordinaten ($w$, $\varphi$, $\vartheta$). Dabei wird aus dem Volumenelement im Geschwindigkeitsraum $dw_x \cdot dw_y \cdot dw_z$ das neue Volumenelement $w^2 dw \cdot \sin\vartheta d\vartheta \cdot d\varphi$. Da der Faktor vor dem Volumenelement nicht von $\varphi$ und $\vartheta$ abhängt, läßt sich $\sin\vartheta \cdot d\vartheta d\varphi$ sofort (mit dem Ergebnis $4\pi$) über die Kugeloberfläche integrieren.

(16a) ist das MAXWELLsche Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung in einem idealen Gas. Die BOLTZMANNsche Konstante $k$ und das Molekülgewicht $m$ können wir jederzeit durch die Gaskonstante $R$ und das Molekulargewicht $M$ ersetzen, da:

$$\frac{m}{k} = \frac{M}{R}. \tag{17}$$

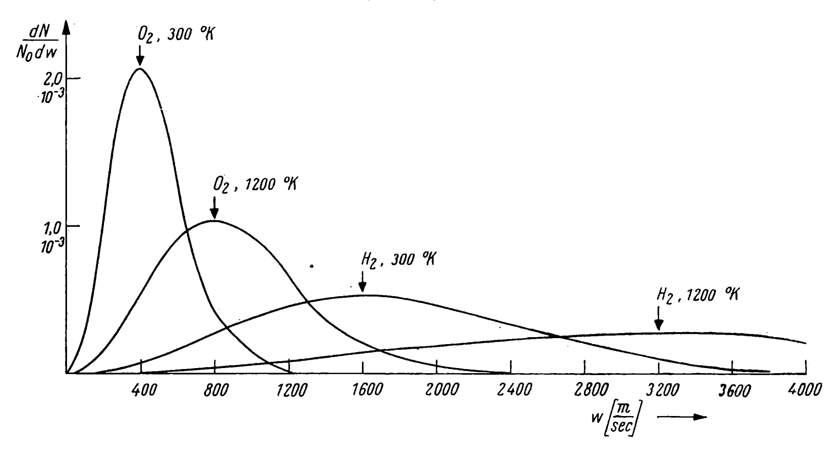



Abb. 10. MAXWELL-BOLTZMANNsche Geschwindigkeitsverteilung bei zwei verschiedenen Temperaturen für ein leichtes und ein schweres Gas

Der Verlauf der Kurve wird also hierdurch nicht geändert. In *Abbildung 10* ist die Geschwindigkeitsverteilung in einem leichten und einem schweren Gas bei jeweils zwei verschiedenen Temperaturen graphisch dargestellt. Diese Kurven sind nicht mehr symmetrisch zu einer Parallelen zur Ordinate.

Um uns eine anschauliche Vorstellung von der soeben abgeleiteten MAXWELLschen Geschwindigkeitsverteilung zu machen, formen wir die Gleichung (16) etwas um. Wir führen für $\frac{2kT}{m} = \frac{2RT}{M}$, das die Dimension eines Geschwindigkeitsquadrates hat, $w_H^2$ ein. Dann gilt

$$\frac{dN}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{w^2}{w_H^2} \cdot e^{-\frac{w^2}{w_H^2}} \frac{dw}{w_H}. \tag{18}$$

Wie man durch Differenzieren und Nullsetzen der 1. Ableitung sofort bestätigt, liegt das Maximum der Geschwindigkeitsverteilung bei $w = w_H$.

$w_H$ hat also die Bedeutung der *häufigsten Geschwindigkeit.* Im übrigen hängt die Häufigkeit des Vorkommens einer bestimmten Geschwindigkeit $w$ in einem vorgegebenen Geschwindigkeitsintervall nur von dem dimensionslosen Verhältnis $\frac{w}{w_H}$ ab. Führen wir dafür als Abkürzung $x$ ein, so wird

$$\frac{dN}{N} = f(x)\,dx = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\, x^2 e^{-x^2}\, dx. \tag{19}$$

Wir können nun eine Reihe spezieller Fragen über die Geschwindigkeitsverteilung im idealen Gas beantworten.

a) $\frac{f(x_1)}{f(x_2)}$ gibt uns das Verhältnis der Anzahl der Teilchen mit Geschwindigkeiten zwischen $w_1$ und $w_1 + dw$ einerseits und $w_2$ und $w_2 + dw$ andererseits an. Beispielsweise ist die Zahl der Teilchen mit Geschwindigkeiten um $\frac{w_H}{2}$ etwa die Hälfte, und die Zahl der Teilchen mit Geschwindigkeiten um $2\,w_H$ etwa $1/5$ der Zahl der Teilchen mit Geschwindigkeiten um $w_H$.

b) $\dfrac{N_1 f\left(\frac{w}{w_{H_1}}\right)}{N_2 f\left(\frac{w}{w_{H_2}}\right)}$ gibt uns das Verhältnis der Zahl der Teilchen einer bestimmten Geschwindigkeit $w$ in verschiedenen Gasen an, die sich in Teilchenzahl, Temperatur und Molekülart unterscheiden können. Beispielsweise ist bei 0° C in Wasserstoff $w_H = 1487$ m/sec und in Stickstoff $w_H = 398$ m/sec. Dann besitzen bei dieser Temperatur in Wasserstoff etwa 22mal mehr Teilchen die Geschwindigkeit 1000 m/sec als in Stickstoff (bei gleicher Gesamtzeilchenzahl).

c) Das Verhältnis der Zahl der Teilchen $N_{1,2}$, die Geschwindigkeiten zwischen $w_1$ und $w_2$ besitzen, zur Gesamtzahl aller Teilchen ist gegeben durch

$$\frac{N_{1,2}}{N} = \int_{x_1}^{x_2} f(\xi)\,d\xi = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{x_1}^{x_2} \xi^2\, e^{-\xi^2}\, d\xi. \tag{20}$$

Das Integral läßt sich durch elementare und elementare transzendente Funktionen nicht auswerten, es läßt sich aber auf das Gausssche *Fehlerintegral* $\Phi(x)$ zurückführen, das in vielen Gebieten angewandter Mathematik und der Naturwissenschaften eine wichtige Rolle spielt. $\Phi$ ist definiert durch

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\xi^2}\, d\xi. \tag{21}$$

Es gilt

$$\Phi(0) = 0; \quad \Phi(\infty) = 1. \tag{22}$$

$\Phi$ steigt monoton von 0 bis 1 an, wenn $x$ von 0 bis $\infty$ wächst. (Im Anhang befindet sich eine kurze Tabelle von $\Phi(x)$ sowie von anderen mit der Geschwindigkeitsverteilung zusammenhängenden Funktionen.) Durch partielle Integration erhält man aus (20)

$$\frac{N_{1,2}}{N} = [\Phi(x_2) - \Phi(x_1)] - \left[\frac{f(x_2)}{2\,x_2} - \frac{f(x_1)}{2\,x_1}\right]. \tag{23}$$

Man kann nun leicht berechnen, daß etwa 42% aller Teilchen Geschwindigkeiten kleiner als $w_H$ und 58% größer als $w_H$ haben. 87% aller Teilchen haben Geschwindigkeiten zwischen $\frac{w_H}{2}$ und $2\,w_H$, 8% kleiner als $\frac{w_H}{2}$ und 5% größer als $2\,w_H$.

d) Oft ist man an der Häufigkeit des Vorkommens sehr großer (und gelegentlich auch sehr kleiner) Geschwindigkeiten interessiert. Für sehr große Werte von $x$ gilt für $\Phi$ die asymptotische Entwicklung

$$1 - \Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\,\frac{e^{-x^2}}{x}\left[1 - \frac{1}{x^2}\ldots\right]. \tag{24}$$

Der Anteil aller Teilchen mit Geschwindigkeiten größer als $w_1$ ist gegeben durch

$$\frac{N_{1,\infty}}{N} = [\Phi(\infty) - \Phi(x_1)] - \left[\frac{f(\infty)}{2\,\infty} - \frac{f(x_1)}{2\,x_1}\right] \tag{25}$$

oder mit (24) durch

$$\frac{N_{1,\infty}}{N} = \frac{e^{-x_1^2}}{\sqrt{\pi}}\left[2\,x_1 + \frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_1^3}\right]. \tag{26}$$

Daraus ergibt sich z.B., wenn wir $N = N_L = 6 \cdot 10^{23}$ und $N_1 = 1$ setzen, $x_1 = 7{,}5$. Das bedeutet: In einem Mol eines idealen Gases hat im Durchschnitt *ein* Teilchen eine höhere Geschwindigkeit als das 7,5fache der häufigsten Geschwindigkeit. In Stickstoff von 0° C kommen also Teilchen mit Geschwindigkeiten über 3 km/sec in merklicher Anzahl praktisch niemals vor.

Für kleine Geschwindigkeiten fällt die Verteilungsfunktion weit weniger steil ab. Aus (20) ergibt sich für $x_2 \ll 1$:

$$\frac{N_{0,2}}{N} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \cdot x_2^3\left(1 - \frac{3}{5}\,x_2^2\ldots\right). \tag{27}$$

Setzen wir hier wieder $N = N_L$ und $N_{0,2} = 1$, so ergibt sich $x_2 \approx 10^{-8}$, d.h., bei Stickstoff ($t = 0°$ C) hat in einem Mol durchschnittlich 1 Teilchen eine Geschwindigkeit zwischen 0 und $4 \cdot 10^{-4}$ cm/sec. Das ist schon wegen des kleinen Intervalls nicht verwunderlich. Andererseits haben noch etwa 2‰ aller Teilchen eine Geschwindigkeit, die kleiner ist als der 7,5. Teil der häufigsten Geschwindigkeit.

e) Schließlich benötigt man die Verteilungsfunktion noch zur Bestimmung von verschiedenen Mittelwerten einfacher Funktionen der Geschwindigkeit. Am häufigsten braucht man das *mittlere Geschwindigkeitsquadrat* $\overline{w^2}$. Es ist definiert durch

$$\overline{w^2} = \frac{1}{N_0} \sum w_i^2 = \int w^2 \frac{dN}{N_0} . \tag{28}$$

Mit (18) und (19) erhält man

$$\overline{w^2} = w_H^2 \int_0^\infty x^4 e^{-x^2} \cdot dx . \tag{29}$$

Das bestimmte Integral in (4.29) läßt sich exakt berechnen; man erhält

$$\overline{w^2} = w_H^2 \cdot \frac{3}{2} = \frac{3\,RT}{M} , \tag{30}$$

wie wir schon in § 3 gefunden hatten.

Gelegentlich (vor allem im Zusammenhang mit den sogenannten *Transportgrößen*) spielt auch die *mittlere Geschwindigkeit* $\overline{w}$ eine Rolle. Es ist

$$\overline{w} = w_H \cdot \int_0^\infty x^3 e^{-x^2} \cdot dx = w_H \cdot \sqrt{\frac{4}{\pi}} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \cdot \frac{RT}{M}} . \tag{31}$$

Die drei charakteristischen Geschwindigkeiten $w_H$, $\overline{w}$ und $\sqrt{\overline{w^2}}$ stehen in folgenden Verhältnissen zueinander:

$$w_H : \overline{w} : \sqrt{\overline{w^2}} = 1 : 1{,}13 : 1{,}22 . \tag{32}$$

In Sauerstoff von 0° C ist z.B.

$$w_H = 377 \,\frac{\text{m}}{\text{sec}} ; \overline{w} = 425 \,\frac{\text{m}}{\text{sec}} ; \sqrt{\overline{w^2}} = 461 \,\frac{\text{m}}{\text{sec}} . \tag{33}$$

Die experimentelle Prüfung des Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes wurde zuerst von OTTO STERN mit Hilfe des stroboskopischen Prinzips durchgeführt (siehe *Abbildung 11*). Von einem dünnen, elektrisch geheizten versilberten Platindraht $A$ verdampfen im Hochvakuum Silberatome. Durch die Spalte $B_1$ und $B_2$ werden „Atomstrahlen“ ausgebündelt, die schließlich bei $C$ auf einer polierten Messingtrommel kondensieren. Die gesamte Anlage kann um $A$ als Mittelpunkt in schnelle Rotation (etwa 2000 Umdrehungen pro Minute) versetzt werden. Dadurch ist die Bahn der Silberatome in bezug auf die rotierende Anlage gekrümmt, und je nach ihrer Geschwindigkeit treffen sie in einem Bereich $CC'$ auf. (Analog der Ost-West-Drift von Luftströmungen, die vom Pol zum Äquator fließen. Passate.)

Verfolgen wir ein einzelnes Atom. In der Zeit $t$, in der ein Silberatom eine Strecke vom Radius $r$ zurücklegt, möge ein Punkt der Peripherie (Messing-

trommel) die Strecke $d_x$ zurücklegen. Ist $\nu$ die Rotationsfrequenz, so gilt die Beziehung

$$\frac{1}{\nu} : t = 2\pi r : d_x. \tag{34}$$

Die Geschwindigkeit eines Ag-Atoms $c = \frac{r}{t}$ beträgt also

$$c = \frac{r}{t} = \frac{2\pi r^2 \nu}{d_x}; \tag{35}$$

$d_x$ ist also bei konstantem $\nu$ eine lineare Funktion der Geschwindigkeit, und daher gibt die Dichteverteilung innerhalb des Kondensationsstreifens $CC'$ direkt ein Abbild der Geschwindigkeitsverteilung.

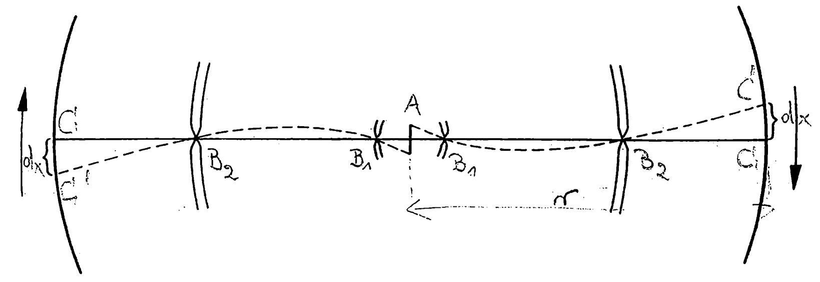



Abb. 11. Prinzipskizze des STERNschen Versuches

Die häufigste Geschwindigkeit findet man, indem für $d_x$ in Gleichung (35) die Entfernung zwischen $C$ und der (schwierig zu bestimmenden) Linie maximaler Kondensationsdichte einsetzt.

Man fand so für 1200° C etwa 600 m/sec. Die Berechnung aus $\sqrt{\overline{w^2}} = \sqrt{\frac{3\,RT}{M}}$ ergibt für Ag und die gleiche Temperatur = 580 m/sec.

ELDRIDGE, der das Silber durch Cadmium ersetzte, fand eine hervorragende Übereinstimmung mit der theoretischen Verteilungskurve. STERN und ESTERMANN kamen zum gleichen Resultat mit Hilfe der Molekularstrahl-Beugung an Kristallgittern. Da jeder Molekülgeschwindigkeit eine bestimmte DE-BROGLIE-Wellenlänge entspricht, wird das Gitterspektrum zu einem kontinuierlichen Band ausgezogen, dessen Intensitätsverteilung wiederum der Theorie entspricht. Auch die Glühelektronenemission folgt der MAXWELL-Verteilung (RICHARDSEN, GERMER, DERNSKI). Eine einzige meßbare Abweichung, die theoretisch aus der Quantenstatistik abgeleitet werden kann, findet man für $H_2$ und He bei sehr tiefen Temperaturen („Gasentartung").

An dieser Stelle ist es angebracht, eine nicht ganz präzise Auslegung des BOLTZMANNschen $e$-Satzes richtigzustellen, die man in der Reaktionskinetik bei der Ableitung der ARRHENIUSschen Gleichung oft findet. Der BOLTZMANNsche $e$-Satz kommt in Formel (5) zum Ausdruck und hat in allgemeiner Form die folgende Bedeutung: Wenn zwei Zustände

mit den molekularen Energien $E_1$ und $E_2$ miteinander im thermischen Gleichgewicht sind, so verhalten sich die Molekülzahlen $N_1$ und $N_2$ zueinander wie

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-\frac{E_1 - E_2}{kT}} = \frac{e^{-\frac{E_1}{kT}}}{e^{-\frac{E_2}{kT}}}. \tag{36}$$

Aber es ist falsch, wie leider oft behauptet wird (z. B. ULICH-JOST, Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie, Darmstadt 1954, Seite 22 und 219, EUCKEN-WICKE, Grundriß Seite 428), daß durch

$$\frac{N_{>E}}{N} = e^{-\frac{m w^2}{2\,kT}} = e^{-\frac{E}{kT}} \tag{37}$$

der Bruchteil aller Moleküle eines idealen Gases angeben wird, deren kinetische Energie den Betrag $\frac{1}{2}\, m w^2$ überschreitet. Diese Gleichung gilt nur für die kinetische Energie aus Geschwindigkeitskomponenten in zwei Richtungen des Raumes, nicht aber für $w$, also für die tatsächliche Geschwindigkeit im dreidimensionalen Raum.

ARRHENIUS fand, daß die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion

$$Rg = \frac{d\lambda}{dt} \tag{38}$$

($\lambda$ = Reaktionslaufzahl, $\frac{d\lambda}{dt}$ = Formelumsatz pro Zeiteinheit) mit steigender Temperatur zunimmt und daß die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit durch eine Gleichung der folgenden Art wiedergegeben werden kann:

$$\ln Rg = -\frac{E_a}{RT} + H. \tag{39}$$

Wir können nun voraussetzen, daß eine chemische Reaktion zwischen zwei Molekülen nur eintreten kann, wenn die Moleküle zusammenstoßen. $Rg$ ist also (pro Zeiteinheit) die Zahl derjenigen Zusammenstöße, bei welchen eine Reaktion erfolgt:

$$Rg = N_R. \tag{40}$$

Setzen wir nun

$$H = \ln N \tag{41}$$

und bezeichnen mit $N$ die Zahl *aller* Zusammenstöße (in der Zeiteinheit), so geht (39) über in:

$$\ln \frac{N_R}{N} = e^{-\frac{E_a}{RT}}. \tag{42}$$

$E_a$ bezeichnet man als *Aktivierungsenergie.* Offensichtlich besagt (42), daß nur solche Zusammenstöße im Sinne der chemischen Reaktion erfolgreich sind, bei welchen von den Stoßpartnern mindestens die Energie $E_a$ aufgebracht wird.

Wenn zwei Moleküle zusammenstoßen, so ist aber weder die kinetische Energie jedes einzelnen Moleküls noch etwa die Summe der kinetischen Energien beider Moleküle dafür allein von Bedeutung, ob die Energie $A$ aufgebracht werden kann und die chemische Reaktion zwischen den beiden Molekülen erfolgt oder nicht. Es können nämlich zwei sehr schnelle Moleküle zusammenstoßen, ohne daß die Aktivierungsenergie aufgebracht werden kann, dann nämlich, wenn beide Moleküle sich in fast gleicher Richtung bewegen und der

Zusammenstoß nur dadurch zustande kommt, daß ein Molekül das andere einholt. Für das Eintreten einer Reaktion ist entscheidend, wie groß die „Zusammenstoßenergie" ist. Als „Zusammenstoßenergie" hat man die „relative kinetische Energie" der Bewegung des einen Teilchens relativ zum anderen zu verstehen. Ist die relative Geschwindigkeit der zusammenstoßenden Teilchen $w_r$, so ist die Zusammenstoßenergie also:

$$E_r = \frac{m_1 \cdot m_2}{2\,(m_1 + m_2)}\, w_r^2 .$$

Um die Häufigkeit bestimmter „Zusammenstoßenergien" zu berechnen, gehen wir von folgenden Überlegungen aus:

Wenn zwei Moleküle zusammenstoßen, so ist zunächst Voraussetzung, daß sie sich in einer gemeinsamen Ebene bewegen. Die Ebene wird durch die beiden Molekülbahnen vor dem Zusammenstoß festgelegt. Alle Zusammenstöße erfolgen also in zweidimensionalen Systemen. In einer Ebene kann aber jede Bewegung aus nur zwei Komponenten zusammengesetzt werden. So gilt allgemein für die Geschwindigkeitsverteilung in einem zweidimensionalen Gas:

$$\frac{dN_{w_{xy}}}{N} = \frac{m}{2\pi k T} \cdot e^{-\frac{m w_x^2}{2kT}} \cdot e^{-\frac{m w_y^2}{2kT}}\, dw_x \cdot dw_y . \tag{43}$$

Diese Verteilung gibt demnach auch die Häufigkeit bestimmter Zusammenstoßenergien an. Denn die Zusammenstoßenergie ist ja die kinetische Energie des einen zusammenstoßenden Teilchens relativ zum Ort des anderen Teilchens. Da keine Richtung im Raum bevorzugt ist, können wir die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes, bei welchem die Zusammenstoßenergie innerhalb der Grenzen $\frac{1}{2}\, m w_r^2$ und $\frac{1}{2}\, m (w_r + dw_r)^2$ liegt, einfach aus der Energieverteilung in einem zweidimensionalen Gas berechnen. Zur Umformung von (43) berücksichtigen wir, daß

$$w_{xy}^2 = w_x^2 + w_y^2 . \tag{44}$$

Dies ist für konstantes $w_{xy}$ die Gleichung eines Kreises mit dem Radius $w_{xy}$. Deshalb läßt sich (analog der Rechnung auf Seite 26) (43) umformen in:

$$\frac{dN_{w_{xy}}}{N} = \frac{m}{kT}\, e^{-\frac{m w_{xy}^2}{2kT}} \cdot w_{xy} \cdot dw_{xy} . \tag{45}$$

Wir wollen wissen, wie viele von allen Molekülen eines zweidimensionalen Gases kinetische Energien haben, die größer als $\frac{1}{2}\, m w^2$ sind. Dazu formen wir (45) um, indem wir setzen:

$$E = \frac{m w_{xy}^2}{2} . \tag{46}$$

Also

$$dE = m \cdot w_{xy} \cdot dw_{xy} . \tag{47}$$

Dies beides in (45) eingesetzt, ergibt

$$\frac{dN_{w_{xy}}}{N} = \frac{1}{kT}\, e^{-\frac{E}{kT}}\, dE . \tag{48}$$

Bezeichnen wir mit $N_{>E}$ die Zahl der Moleküle, deren kinetische Energie größer als $E$ ist, so gilt also

$$\frac{N_{>E}}{N} = \frac{1}{kT} \int_E^\infty e^{-\frac{E}{KT}} \, dE \,. \tag{49}$$

Diese Integration liefert

$$\frac{N_{>E}}{N} = e^{-\frac{E}{KT}} \,. \tag{50}$$

Es stellt sich also heraus, daß der BOLTZMANNsche $e$-Satz in diesem Falle angibt, wie viele von allen Zusammenstößen mit einer Zusammenstoßenergie größer als $E$ erfolgen. Dieses Ergebnis liefert eine einwandfreie Grundlage für die Herleitung der ARRHENIUSschen Gleichung aus dem BOLTZMANNschen $e$-Satz.

Die Aktivierungsenergie ist demnach die relative kinetische Energie zweier zusammenstoßender Teilchen, die erforderlich ist, um den Energiewall der Abstoßungskräfte im Reaktionsknäuel zu überwinden.

## *§ 5. Die thermische Zustandsgleichung*

In den bisherigen Paragraphen haben wir 3 Zustandsgrößen kennengelernt: Druck, Volumen und Temperatur. Diese 3 Größen sind bei Gasen (wenn der Druck genügend klein ist) durch die Gasgleichung gesetzmäßig miteinander verknüpft. Aber auch bei höheren Drücken besteht eine gesetzmäßige, eindeutige Beziehung zwischen den 3 Zustandsgrößen. Das Produkt aus Druck und Volumen ist zwar nicht mehr konstant. Aber bei jeder Temperatur entspricht einem bestimmten Wert von $p$ ein ganz bestimmter Wert von $v$. Wir werden später sehen, daß es auch vorkommt, daß bei einer bestimmten Temperatur $T$ einem bestimmten Druck $p$ zwei Werte von $v$ gleichzeitig entsprechen. In einem solchen Falle stellen wir aber fest, daß die Substanz sich in einem besonderen Zustand befindet. Betrachten wir z.B. Wasser. Bei 0° C und 760 mm Druck kann Wasser in zwei verschiedenen Zuständen im thermischen Gleichgewicht bestehen, nämlich in Form von Eis und in Form von flüssigem Wasser. Befindet sich die gegebene Wassermenge in der festen Form, so ist das Volumen des Systems größer, als wenn sich das Wasser in flüssiger Form befindet. Mit ein und demselben Wertepaar von $T$ und $p$ sind also zwei verschiedene Werte des Volumens verträglich. Betrachten wir das Gesamtvolumen einer Mischung von Eis und Wasser, so sind sogar bei ein und demselben Druck und ein und derselben Temperatur innerhalb zweier Grenzen lauter beliebige Werte von $V$ einem bestimmten Wertepaar von $p$ und $T$ zugeordnet. Wenn wir die Beziehung zwischen $V$, $p$ und $T$ in Form einer allgemeinen Funktion

$$V = f(p, T) \tag{1}$$

darstellen, so hat diese Funktion an bestimmten Punkten sogenannte Sprungstellen. Wie wir später sehen werden, ist jede solche Sprungstelle Ausdruck einer gesetzmäßigen Änderung des Zustandes der Substanz. Die Funktion der

allgemeinen Form (5.1) nennt man die *thermische Zustandsgleichung*. Selbstverständlich steht die Feststellung, daß bei bestimmten Werten von Druck und Temperatur unter Umständen mehrere Werte von $V$ mit (5.1) verträglich sind, nicht im Widerspruch dazu, daß (5.1) die Abhängigkeit des Volumens von Druck und Temperatur für jeden in seiner Qualität bestimmten Zustand und bei Berücksichtigung der Sprungstellen, an denen sich die Qualität des Zustandes sprunghaft ändert, auch für das gesamte Verhalten des Stoffes vollständig beschreibt. Betrachtet man einheitliche Zustände, d.h., beschränkt man sich auf die Gebiete zwischen den Sprungstellen der Zustandsfunktion, so sagt (5.1) aus, daß zwei der drei Zustandsgrößen $V$, $p$ und $T$ jeweils den Wert der dritten bestimmen. Wichtig ist hierbei, zu bemerken, daß die Lage der Sprungstellen ihrerseits wiederum von $V$, $p$ und $T$ abhängt (z.B. Druckabhängigkeit des Schmelzpunktes).

In Zusammenhang mit der thermischen Zustandsgleichung (5.1) eines reinen homogenen Stoffes werden, vor allem um die Zustandsänderungen bei Flüssigkeiten und Festkörpern zu beschreiben, zwei Koeffizienten eingeführt, von denen wir einen schon früher (§ 1) kennengelernt haben.

Der *Ausdehnungskoeffizient* $\alpha$ kennzeichnet die Volumenänderung, die mit einer bestimmten Temperaturänderung verknüpft ist. Da sich Stoffe, die ein kleines Volumen einnehmen, bei einer bestimmten Temperatur wesentlich weniger ausdehnen als Stoffe mit größerem Volumen, so beziehen wir die Volumenänderung auf das bei einer gegebenen Temperatur herrschende Augenblicksvolumen

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p . \tag{2}$$

Diese Definition weicht etwas von der in Gleichung (1.1) und (2.1) provisorisch gegebenen ab. Dort wurde nämlich auf das jeweilige Volumen $V_0$ bei 0° C, also 273,16° K bezogen. Wir wollen im folgenden jedoch $\alpha$ ausschließlich nach (5.2) berechnen. Da $V$ von $T$ und $p$, also von zwei Variablen, abhängt, müssen wir hier die partielle Ableitung statt des totalen Differentialquotienten schreiben, da ja nur eine der beiden Variablen geändert wird. Im Gegensatz zur Mathematik wird in der Thermodynamik die Variable, die bei der Differentiation konstant gehalten wird, als Index zugeschrieben (hier also $p$). Der Grund dafür wird weiter unten angegeben werden. Für ideale Gase, die einzigen Stoffe, deren thermisches Verhalten wir in den vorhergehenden Abschnitten bereits erläutert haben, ergibt sich aus (2.9)

$$\alpha = \frac{1}{T} \tag{3}$$

(im Gegensatz zu $\frac{1}{T_0} = \frac{1}{273,16}$ nach der provisorischen Definition). Bei Flüssigkeiten und Festkörpern ist $\alpha$ etwa um den Faktor $10^{-2}$ kleiner. Fast immer ist $\alpha$ positiv, d.h., das Volumen nimmt mit wachsender Temperatur zu. Es gibt jedoch auch Ausnahmen. Bei Wasser ist $\alpha$ zwischen 0° und 4° negativ, bei 4° ist $\alpha = 0$ und wird erst dann positiv.

Ein Maß für die Volumenänderung bei isothermer Druckänderung ist die Kompressibilität $\chi$. Auch sie wird wieder auf das Augenblicksvolumen bezogen:

$$\chi = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T . \tag{4}$$

Das Minuszeichen steht, damit man für $\chi$ einen positiven Wert erhält. Der Differentialquotient $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ ist nämlich stets negativ, da jeder Druckzunahme eine Volumenabnahme entspricht und umgekehrt. Davon gibt es keine Ausnahme, eine solche würde dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik widersprechen. Für ideale Gase wird

$$\chi = \frac{1}{p} . \tag{5}$$

Bei Flüssigkeiten und Festkörpern hat $\chi$ einen etwa um den Faktor $10^6$ kleineren Wert als bei Gasen.

Erfährt ein Stoff gleichzeitig eine Temperatur- und eine Druckänderung, so können wir die daraus resultierende Volumenänderung aus dem *vollständigen Differential* $dV$ des Volumens bestimmen:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp . \tag{6}$$

Sind Temperatur- und Druckänderung selbst sehr klein, so können wir (nach dem Mittelwertsatz der Differentialrechnung) das Differential $dV$ selbst gleich der Volumenänderung setzen. Anderenfalls muß über $dV$ integriert werden. Da $V$ eindeutig vom jeweiligen Zustand abhängt, kurz gesagt, eine *Zustandsfunktion* ist, so ist es bei dieser Integration gleichgültig, auf welchem Wege wir vom Ausgangszustand $(T_1, p_1)$ in den Endzustand $(T_2, p_2)$ gelangen, die Differenz $V_2 - V_1$ hat immer denselben Wert. Das macht sich mathematisch darin bemerkbar, daß die beiden partiellen Ableitungen nicht unabhängig voneinander sind, es muß vielmehr zwischen ihnen folgende Beziehung bestehen:

$$\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right) \tag{7}$$

(SCHWARZscher Satz). Dieser Satz läßt sich auf jedes vollständige Differential einer Zustandsfunktion von mehreren Veränderlichen anwenden und wird uns später noch gute Dienste leisten. In (6) könen wir jetzt die oben definierten Koeffizienten einführen und erhalten

$$dV = V\alpha\, dT - V\chi\, dp . \tag{8}$$

Anwendung des SCHWARZschen Satzes gibt nach kurzer Rechnung

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_p . \tag{9}$$

Ausdehnungskoeffizient und Kompressibilität sind also nicht unabhängig voneinander. Wir können 2 Fälle unterscheiden:

a) $\alpha$ ist konstant oder hängt nur von $T$ ab – dann ist $\chi$ auch konstant oder hängt nur von $p$ ab;

b) $\alpha$ hängt von $T$ und $p$ ab. Dann ist die $T$-Abhängigkeit von $\chi$ durch die $p$-Abhängigkeit von $\alpha$ gegeben.

Aus der Tatsache also, daß bei idealen Gasen $\alpha$ nur von $T$ abhängt, hätten wir schon vor der Rechnung schließen können, daß $\chi$ höchstens von $p$ abhängen kann. Bei Festkörpern und Flüssigkeiten (wir wollen beide zusammen als *kondensierte Stoffe* bezeichnen) kann man oft in größeren Temperatur- und Druckbereichen $\alpha$ und $\chi$ konstant als $\alpha_0$ und $\chi_0$ ansetzen. Dann läßt sich (8) sofort integrieren. Berücksichtigt man, daß sich $V$ bei allen Druck- und Temperaturänderungen hier im allgemeinen sehr wenig ändert, so ergibt sich

$$V = V_0 \left[\alpha_0 (T - T_0) - \chi_0 (p - p_0)\right]. \tag{10}$$

Das ist die thermische Zustandsgleichung eines kondensierten Stoffes. Im allgemeinen verfährt man so, daß man bei (idealen und realen) Gasen die vollständige thermische Zustandsgleichung angibt und nur bei Bedarf daraus $\alpha$ und $\chi$ bestimmt; bei kondensierten Stoffen begnügt man sich dagegen mit der Angabe von $\alpha$ und $\chi$ und geht nur bei Bedarf zur vollständigen thermischen Zustandsgleichung (1) über. Dazu ist dann allerdings neben $\alpha$ und $\chi$ noch die Kenntnis des Volumens $V_0$ in einem bestimmten Zustand erforderlich.

Oft, vor allem bei Gasen, hat man Volumen und Temperatur angegeben und möchte aus der thermischen Zustandsgleichung den Druck bestimmen. Dann muß man sie in folgender Form verwenden:

$$p = f(V, T). \tag{11}$$

Unabhängige Variablen sind jetzt $V$ und $T$. Diese doppelte Möglichkeit in der Wahl der unabhängigen Variablen zieht sich durch die gesamte weitere Thermodynamik. Daher ist folgendes zu beachten: Alle thermodynamischen Funktionen hängen von (mindestens) zwei Veränderlichen ab. Eine davon ist die Temperatur. Das ist auf jeden Fall eine wesentliche Abhängigkeit, denn die meisten thermodynamischen Zustandsgrößen ändern sich schon bei kleinen Temperaturänderungen beachtlich. Außerdem haben wir es verhältnismäßig leicht in der Hand, die Temperatur (in gewissen Grenzen) zu verändern. Nun ist es immer bequemer, die Vorgänge in Abhängigkeit von nur einer Veränderlichen zu studieren. Deshalb wählt man als zweite Veränderliche meist die, die bei dem betreffenden Vorgang leicht konstant gehalten werden kann. Sie spielt dann nur noch die Rolle eines Parameters. In den meisten Fällen ist das der Druck; vor allem immer dann, wenn die Vorgänge in offenen Gefäßen ablaufen, die mit dem (praktisch) konstanten Atmosphärendruck in Verbindung stehen. Gelegentlich studiert man aber auch Vorgänge, die bei konstantem Volumen ablaufen. (Das ist technisch nur möglich, wenn in dem betrachteten System eine Gasphase vorhanden ist.) Dann ist $V$ die zweckmäßige zweite Variable. Wenn nun also eine Zustandsgröße nach $T$ differenziert wird, so kann $p$ oder $V$

die zweite Variable sein, die konstant gehalten wurde; um zwischen diesen beiden Fällen zu unterscheiden, schreibt man die konstant gehaltene Variable an den Differentialquotienten an.

Das vollständige Differential von (11) lautet

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{dp}{\partial V}\right)_T dV. \tag{12}$$

Die Ableitung $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ ist uns schon bekannt, sie ist nach (4) $-\frac{1}{V\chi}$. (Die reziproke Kompressibilität bezeichnet man gelegentlich als „Kompressionsmodul.") Die Druckänderung durch Temperaturänderung bei konstantgehaltenem Volumen wird durch den *Druckkoeffizienten* $\beta$ charakterisiert, wobei wieder auf den jeweiligen Druck bezogen wird:

$$\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \tag{13}$$

Für ideale Gase ist

$$\beta = \frac{1}{T}. \tag{14}$$

Bei einer bestimmten Temperaturänderung nimmt also der Druck bei konstantem Volumen um genau den gleichen Bruchteil zu wie das Volumen bei konstantem Druck. (Das ist einfach eine Folge des BOYLE-MARIOTTEschen Gesetzes.) $\beta$ läßt sich durch $\alpha$ und $\chi$ ausdrücken. Aus (6) folgt, wenn man das Volumen konstant hält, also $dV = 0$ setzt,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} \tag{15}$$

oder, wenn man die Koeffizienten einsetzt,

$$\beta = \frac{1}{p}\,\frac{\alpha}{\chi}. \tag{16}$$

Diese Beziehung ist wichtig, zur Bestimmung von $\beta$, da die Tabellenwerke meist nur $\alpha$ und $\chi$ enthalten. Man hätte also (14) bei idealen Gasen auch aus (16) finden können.

## *§ 6. Reale Gase*

Nach dem Gasgesetz gilt

$$p = \frac{n R T}{V}. \tag{1}$$

Stellt man demnach $p$ als Funktion von $V$ dar, so erhält man bei einem „idealen“ Gas für jede Temperatur eine rechtwinklige Hyperbel. *Abbildung 12* zeigt eine Schar solcher Hyperbeln gemäß (6.1), die man, da jede für eine bestimmte Temperatur gültig ist, als Isothermen bezeichnet. Bei niedrigen Temperaturen

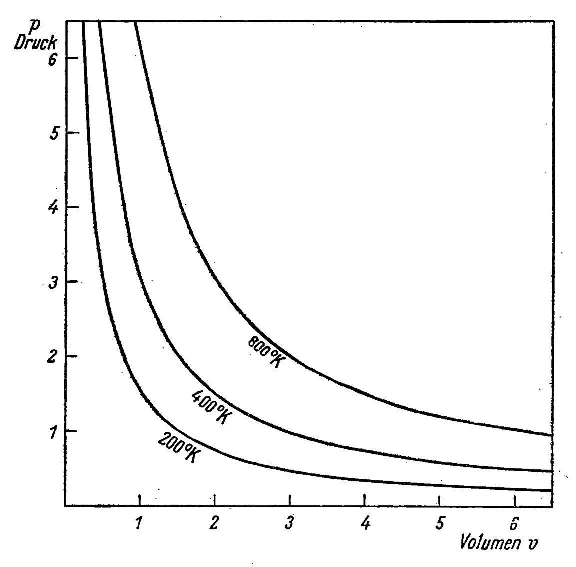



Abb. 12. p-v-Isothermen eines idealen Gases (rechtwinklige Hyperbeln)

und hohen Drücken findet man jedoch sehr große Abweichungen von der Gleichung (6.1). In *Abbildung 13* sind Isothermen des Kohlendioxyds dargestellt.[1] Alle in *Abbildung 13* dargestellten Kurven weichen völlig von der Hyperbelform ab. Ein Teil der Kurven verläuft in einem bestimmten Volumenbereich als horizontale gerade Linie. Das bedeutet nichts anderes, als daß hier bei einem bestimmten Wertepaar von $p$ und $T$ sämtliche Werte von $V$ längs dieser Geraden möglich sind. Tatsächlich zeigt sich, daß, wenn wir die Abszisse des linken Endes der Geraden mit $V_{\text{fl}}$ und des rechten Endes mit $V_g$ bezeichnen, das Kohlendioxyd unterhalb $V_{\text{fl}}$ vollständig verflüssigt und oberhalb $V_g$ vollständig gasförmig ist, während es im Bereich $V_{\text{fl}} - V_g$ aus einem Gemisch von flüssigem und gasförmigem Kohlendioxyd besteht. Wie *Abbildung 13* erkennen läßt, verkürzt sich die Strecke $V_{\text{fl}} - V_g$ mit steigender

[1]) Nach Michels, Blaisse und Michels, Proc. Roy. Soc. *A 160*, 367 (1937).

Temperatur immer mehr und schrumpft schließlich zu einem Punkt $Kp$ zusammen. Die Isotherme, bei der dies eintritt, ist die erste Isotherme höherer Temperatur, bei welcher das zweiphasige Intervall gerade nicht mehr auftritt. Den Punkt $Kp$ nennt man den kritischen Punkt und die zugehörigen Werte der Zustandsgrößen kritische Temperatur $T_k$, kritischen Druck $p_k$ und kritisches Volumen $V_k$.

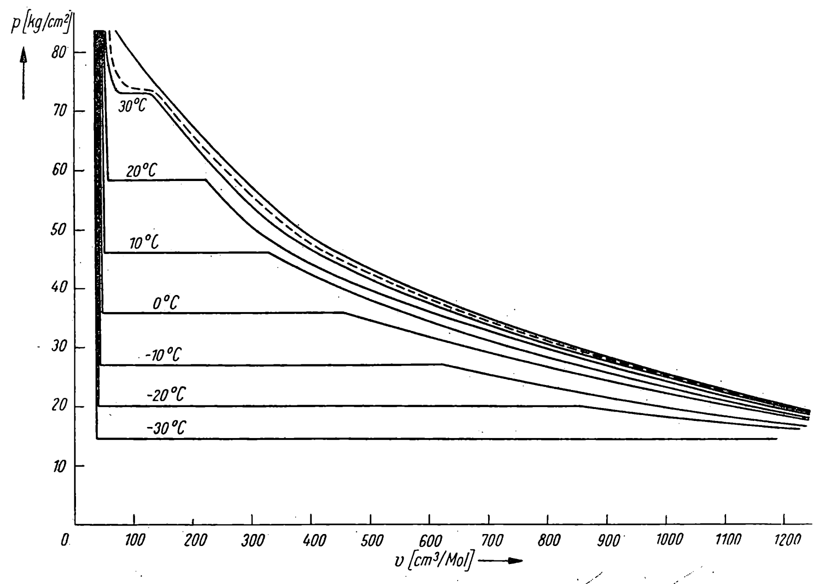



Abb. 13. Isothermen des Kohlendioxyds und des Wassers

VAN DER WAALS hat im Jahre 1837 gezeigt, daß es mit Hilfe verhältnismäßig einfacher Korrekturen am Gasgesetz möglich ist, den komplizierten Verlauf der in *Abbildung 13* dargestellten Funktionen mathematisch wiederzugeben. Diese sogenannte VAN DER WAALSsche Gleichung lautet, auf 1 Mol bezogen:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT. \tag{2}$$

Bei $n$ Molen lautet sie, wegen $v = \frac{V}{n}$

$$\left(p + \frac{a n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT. \tag{3}$$

VAN DER WAALS brachte also Korrekturen an den Werten $p$ und $v$ an. Das erste Korrekturglied betrifft den Druck und ist vom Betrage $\frac{a}{v^2}$. Es bedeutet,

daß außer dem äußeren Druck $p$ noch ein weiterer Druck wirksam ist, der um so größer ist, je kleiner das Volumen ist. Man nennt diesen Druck deshalb auch den Binnendruck. Die VAN DER WAALSsche Zustandsgleichung besagt also, daß ein „reales Gas“ sich beim äußeren Druck $p$ ebenso verhält wie ein „ideales Gas“ beim Druck $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)$.

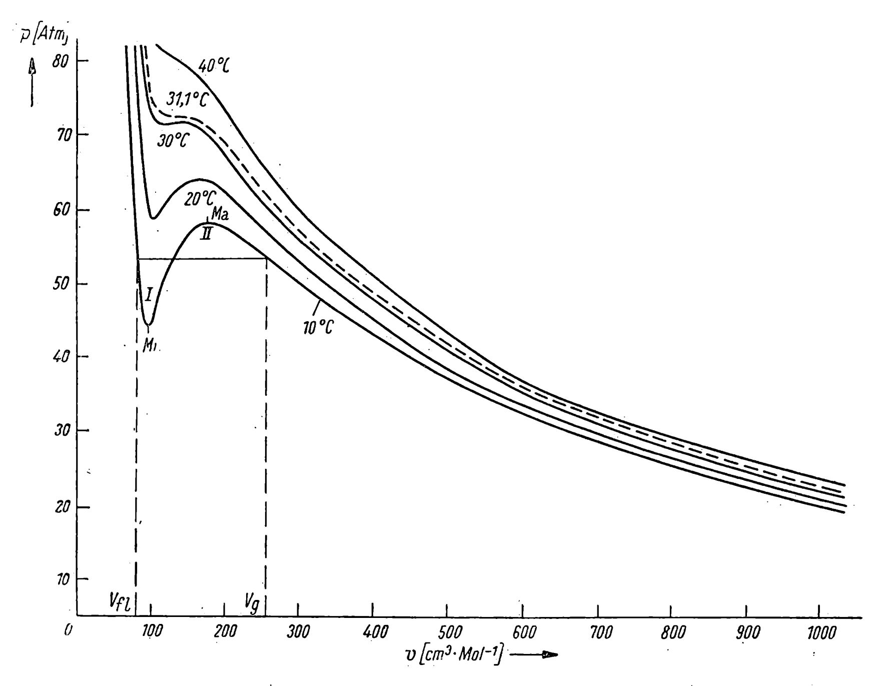



Abb. 14. VAN DER WAALSsche Isotherme (berechnet mit Konstanten $a$ und $b$, die so gewählt werden, daß sie das Verhalten des $CO_2$ möglichst gut wiedergeben

Der Binnendruck kann sehr große Werte erreichen, z.B. in $CO_2$ von 40° C und 100 Atmosphären äußerem Druck beträgt der Binnendruck 731 Atmosphären; d.h., das System verhält sich so wie ein „ideales“ Gas, das unter 831 Atmosphären Druck steht.

Die zweite Korrektur betrifft die Größe $v$. Durch den Subtrahenden $b$ wird zum Ausdruck gebracht, daß für die Moleküle des Gases nicht das gesamte Volumen $v$ verfügbar ist, sondern nur der kleinere Betrag $v - b$. Dieses Volumen $b$, das demnach von dem Gesamtsystem nicht unterschritten werden kann, kann man als das Eigenvolumen der Gasmoleküle ansehen. Ein Vergleich zwischen den wirklich für $b$ erhaltenen Werten zeigt übrigens, daß $b$ etwa den vierfachen Betrag des tatsächlichen Molekülvolumens besitzt.

Wenn man die VAN DER WAALSsche Gleichung nach $v$ auflöst, erhält man

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right) v^2 + \frac{a}{p} v - \frac{ab}{p} = 0, \tag{4}$$

eine Gleichung, die in $v$ vom dritten Grade ist. Als Gleichung dritten Grades muß sie also drei Wurzeln haben. Zum Vergleich mit den experimentellen Werten formen wir (2) wie folgt um:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \tag{5}$$

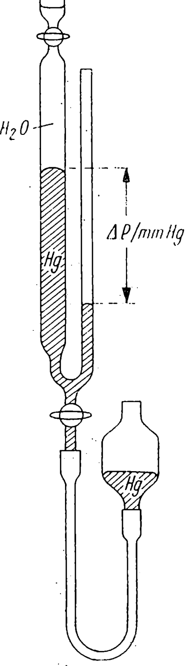



Abb. 15. Ausübung eines Zuges auf eine Flüssigkeit

*Abbildung 14* zeigt den Verlauf der Funktion (6.5), wobei die Konstanten $a$ und $b$ so gewählt sind, daß eine möglichst gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten des $CO_2$ erhalten wird. Der einzige bedeutende Unterschied zwischen den beobachteten und berechneten Werten findet sich im Bereich $v_{\text{fl}} \cdots v_g$. Hier verläuft die Funktion (6.5) nicht als gerade Linie, sondern als S-förmige Kurve. Bezeichnen wir mit $M_i$ und $M_a$ das Minimum bzw. das Maximum der Kurve, so ergibt sich, daß die Kurvenäste $v_{\text{fl}} \cdots M_i$ und $M_a \cdots v_g$ unter gewissen Bedingungen physikalisch realisierbar sind. $M_a \cdots v_g$ kennzeichnet den Zustand des übersättigten Dampfes. Es ist bekannt, daß dieser Zustand existiert. $M_i \cdots v_{\text{fl}}$ entspricht dem Zustand einer Flüssigkeit, die unter einem kleineren Druck steht als dem sogenannten Dampfdruck bei dieser Temperatur. Auch diesen Zustand kann man experimentell herstellen. Wie *Abbildung 15* zeigt, bringt man in ein oben geschlossenes Glasrohr (Manometerrohr) reines Wasser und darunter Quecksilber. Man kann das Quecksilberniveau in dem Nivelliergefäß $G$ erheblich senken und damit einen starken Zug auf das Wasser ausüben, ohne daß das Wasser „abreißt", d.h., ohne daß sich Wasserdampfblasen bilden. Die Bildung von Dampfblasen ist ebenso an das Vorhandensein sogenannter Keime geknüpft wie die Ausscheidung von flüssigem Wasser aus übersättigten Dämpfen. Physikalisch nicht realisierbar ist aber der Kurvenabschnitt $M_i - M_a$. In diesem Bereich der Kurve müßte sich mit steigendem Volumen der Druck erhöhen, was offensichtlich unmöglich ist. Eine nähere mathematische und thermodynamische Analyse des Kurvenverlaufs zeigt, daß die Gerade $v_{\text{fl}} - v_g$ die VAN DER WAALSsche Kurve gerade so schneidet, daß die Flächenstücke I und II (siehe *Abbildung 14*) gleich groß werden. (Der Beweis hierfür kann erst später mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes erbracht werden.)

Es ist möglich, die Werte von $v_k$, $p_k$ und $T_k$ aus $a$ und $b$ zu berechnen. Hierzu

gehen wir von (6.5) aus. Am kritischen Punkt besitzt die Funktion (6.5) folgende Eigenschaften:

1. Die Isotherme verläuft dort genau horizontal. Das ergibt sich daraus, daß Maximum und Minimum aller Isothermen unterhalb des kritischen Punktes mit fortschreitender Annäherung an denselben immer näher zusammenrücken. Am kritischen Punkt fallen Maximum und Minimum gerade eben zusammen. Da bei einem Maximum und einem Minimum der Kurvenverlauf horizontal ist, gilt dies auch für den Verlauf am kritischen Punkt.

2. Die Isotherme besitzt am kritischen Punkt einen Wendepunkt.

Diese beiden Feststellungen gestatten die Lösung unserer Aufgabe. Aus der ersten Feststellung ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0 = -\frac{R T_k}{(v_k - b)^2} + \frac{2a}{v_k^3}; \tag{6}$$

aus der zweiten:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0 = \frac{2 R T_k}{(v_k - b)^3} - \frac{6a}{v_k^4}. \tag{7}$$

Aus (6.6) und (6.7), zusammen mit (6.5), kann man in einfacher Weise die folgenden Beziehungen ausrechnen:

$$\left.\begin{aligned} v_k &= 3b, & p_k &= \frac{a}{27 b^2}, & T_k &= \frac{8}{27}\frac{a}{bR}, \\ a &= 3 p_k v_k^2, & b &= \frac{v_k}{3}, & R &= \frac{8}{3}\frac{p_k v_k}{T_k}. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Die experimentelle Bestimmung von $p_k$, $v_k$ und $T_k$ kann z.B. auf folgende Weise vorgenommen werden: Man bringt in ein starkwandiges Glasgefäß eine genügende Menge des verflüssigten Gases. Unterhalb der kritischen Temperatur ist dann das Glasgefäß zum Teil mit Flüssigkeit (unten) und zum Teil mit Gas (oben) gefüllt. Wenn man die Temperatur erhöht, steigt der Druck, wobei gleichzeitig der Flüssigkeitsspiegel sinkt, da die Flüssigkeit verdampft. Die Gasphase vermehrt sich also mit steigender Temperatur auf Kosten der flüssigen Phase. Mit Annäherung an den kritischen Punkt wachsen Druck und Temperatur. Die Druckzunahme bewirkt eine Zunahme der Dichten von Dampf und Flüssigkeit. Die Temperaturzunahme bewirkt eine Abnahme der Dichten. Nun überwiegt beim Dampf der Einfluß des Druckes und bei der Flüssigkeit der Einfluß der Temperatur. Das kann man so einsehen: Wenn beim Dampf Druck und Temperatur proportional zueinander zunehmen würden, so bliebe (nach der idealen Gasgleichung) die Dichte ungeändert. Tatsächlich wächst aber der Druck mit wachsender Temperatur immer schneller; (die Dampfdruckkurve wird im $p$-$T$-Diagramm immer steiler). Deshalb muß beim Dampf der Druckeinfluß überwiegen. Bei der Flüssigkeit dagegen hat wegen der (im Vergleich zum Dampf) millionenmal kleineren Kompressibilität die Druckzunahme prak-

tisch überhaupt keinen Einfluß auf die Dichte, wie stark sie auch erfolgen mag, und es überwiegt der Temperatureinfluß. Die Dichte von Flüssigkeit und Dampf nähern sich deshalb einander mit steigender Temperatur immer mehr. Bei der kritischen Temperatur ist der Dichteunterschied zwischen Gas und Flüssigkeit gleich Null geworden. Bei dieser Temperatur verschwindet also jeder optische Unterschied zwischen Gas und Flüssigkeit, die beide gleiche Dichte haben. Die Tatsache, daß der Dichteunterschied dicht unterhalb des kritischen Punktes sehr klein geworden ist, äußert sich darin, daß der Flüssigkeitsmeniskus sehr leicht beweglich ist und sich sehr leicht durch geringe Erschütterung Flüssigkeitstropfen von dem Meniskus ablösen, die in den Gasraum geschleudert werden. Senkt man die Temperatur von höheren Temperaturen bis auf die kritische Temperatur und kurz darunter, so beobachtet man im Augenblick des Durchschreitens der kritischen Temperatur eine starke Opaleszenz, die auf der Bildung zahlreicher schwebender Flüssigkeitstropfen beruht. Das Auftreten der Opaleszenz ist ein charakteristisches Anzeichen für die Erreichung des kritischen Punktes. Eine weitere Methode zur Bestimmung der kritischen Größen beruht auf der sogenannten CAILLETET-MATHIASschen Regel, die in *Abbildung 16* veranschaulicht ist. Wie die Abbildung zeigt, sind die Dichten von Dampf und Flüssigkeit im zweiphasigen Bereich eine einfache Funktion der Temperatur (Dampf und Flüssigkeit miteinander im thermischen Gleichgewicht). Die Funktion hat einen parabelähnlichen Verlauf. Die CAILLETET-MATHIASsche Regel besagt, daß diese Dichte-Parabel bei der kritischen Temperatur ihr Maximum erreicht und daß dieses Maximum sowie der zugehörige Wert $\varrho_k$ leicht bestimmt werden kann, wenn man die Punkte miteinander verbindet, deren Abszissenwert

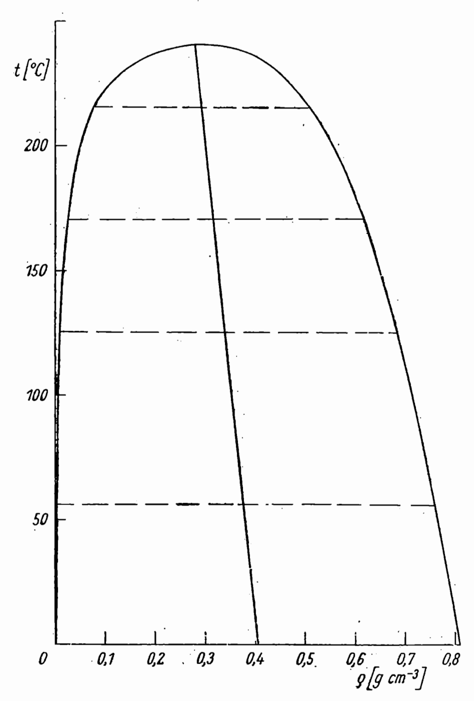


Abb. 16. CAILLETET-MATHIASsche Regel

$$\frac{1}{2}(\varrho_{fl} - \varrho_g) \tag{9}$$

beträgt. Diese Linie ist eine Gerade und schneidet die „Parabel“ bei der kritischen Temperatur und der Dichte des kritischen Zustandes. Aus $\varrho_k$ ergibt sich das kritische Volumen.

Wir betrachten nochmals die Gleichungen (6.8). Die erste Zeile gestattet, aus den beiden Konstanten $a$ und $b$ der VAN DER WAALSschen Gleichung zusammen mit der universellen Gaskonstante $R$ die kritischen Daten zu berechnen. Das ist immer möglich. Dagegen ist das Problem, $a$ und $b$ aus den kritischen Daten zu bestimmen, nicht eindeutig. Wir werden im allgemeinen andere Werte erhalten, je nachdem wir von $p_k$ und $v_k$ [wie in Gleichung (6.8)], von $p_k$ und $T_k$ oder von $T_k$ und $v_k$ ausgehen. (Deshalb weichen auch oft die Tabellenwerte für $a$ und $b$ bei verschiedenen Autoren voneinander ab, da sie in verschiedener Weise aus den kritischen Daten bestimmt wurden.) Die 3 Gruppen von Formeln führen nur dann zu übereinstimmenden Werten für $a$ und $b$, wenn zwischen den kritischen Daten eine universelle Beziehung besteht, nämlich die Gleichung (8), die man auch in der folgenden Form schreiben kann:

$$\frac{R T_k}{p_k v_k} = \frac{8}{3}. \tag{10}$$

Den Bruch links nennt man den *kritischen Koeffizienten* $K_k$. Er sollte also, bei Gültigkeit der VAN DER WAALSschen Gleichung, bei allen Gasen konstant und gleich 2,67 sein. Tatsächlich ist $K_k$ von Gas zu Gas verschieden und liegt immer höher als 2,67. Bei den meisten Stoffen liegt er zwischen 3 und 4 (im Mittel bei 3,5), bei assoziierenden Flüssigkeiten ist er noch größer (Wasser: 4,46). Hier liegt einer der wesentlichen Mängel der VAN DER WAALSschen Gleichung. Er läßt sich erst voll beheben, wenn man zu einer Zustandsgleichung mit mindestens drei empirischen Konstanten übergeht.

Auf Grund der Gleichungen (6.8) lassen sich die 3 Größen $a$, $b$ und $R$ in der VAN DER WAALSschen Gleichung durch $p_k$, $v_k$ und $T_k$ ersetzen. Aus Dimensionsgründen können dann nur noch die dimensionslosen Verhältnisse $\frac{p}{p_k}$, $\frac{v}{v_k}$, $\frac{T}{T_k}$ vorkommen. Man bezeichnet sie als *reduzierte Zustandsgrößen*.

$$\frac{p}{p_k} = \pi \qquad \frac{v}{v_k} = \varphi \qquad \frac{T}{T_k} = \tau. \tag{11}$$

Nach einfacher Rechnung erhält man

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\tau. \tag{12}$$

Das ist die *reduzierte VAN DER WAALSsche Gleichung.*

(6.12) ist eine spezielle Zustandsgleichung mit 3 empirischen Konstanten (nicht nur 2, wie die ursprüngliche VAN DER WAALSsche Gleichung; denn (6.12) würde sich auch bei nicht universellem, von Stoff zu Stoff verschiedenem $R$ ergeben). An die Gleichung (6.12) schließt sich das *Theorem der übereinstimmenden Zustände* an. Es besagt, daß alle Stoffe einer universellen (thermischen) Zu-

standsgleichung genügen, wenn man nur statt der üblichen die reduzierten Zustandsgrößen einführt:

$$f(\pi, \varphi, \tau) = 0. \tag{13}$$

Diese Funktion braucht dabei natürlich nicht die der reduzierten VAN DER WAALSschen Gleichung zu sein (sie kann es auch gar nicht sein, da die reduzierte VAN DER WAALSsche Gleichung nicht als Grenzfall die ideale Gasgleichung enthält). Sie braucht sich überhaupt nicht als Formel darstellen zu lassen. Meist gibt man sie in Diagrammform an. Nach obigen Überlegungen läßt sich das Theorem der übereinstimmenden Zustände auch so formulieren: *Das thermische Verhalten aller Stoffe wird durch 3 Stoffkonstanten (hier die 3 kritischen Daten) beschrieben.* Diese Aussage, auf welche das Theorem der übereinstimmenden Zustände hinausläuft, ist natürlich auch nur sehr näherungsweise erfüllt. Die einzelnen Stoffe zeigen in ihrem thermischen Verhalten in Wirklichkeit eine viel größere Mannigfaltigkeit als sich durch 3 Größen wiedergeben ließe. Trotzdem liefert das Theorem der übereinstimmenden Zustände in vielen Fällen, vor allem beim Vergleich chemisch ähnlicher Stoffe, befriedigende Ergebnisse und wird gerade in jüngster Zeit benutzt, um Näherungsaussagen über das unbekannte thermische Verhalten der Stoffe auch unter extremen Bedingungen zu erhalten.

Die ursprüngliche VAN DER WAALSsche Gleichung (6.2) beschreibt also näherungsweise das Verhalten der realen Gase und Flüssigkeiten und den Verdampfungsprozeß. Im Gaszustand sind (bei nicht allzu hohen Drücken und allzu tiefen Temperaturen) $\frac{a}{v^2}$ und $b$ relativ kleine Korrekturglieder gegenüber $p$ und $v$. Das ist anders, wenn die Gleichung das Verhalten der zugehörigen Flüssigkeit (bei der gleichen Temperatur) wiedergibt. Das Molvolumen der Flüssigkeiten ist etwa um den Faktor 1000 kleiner als das Molvolumen der Gase unter Normalbedingungen. Beispiel: Wasserdampf bei 1 Atm und 100° C: $v = 31$ l/Mol, Wasser: $v = 19$ cm³/Mol, $b$ hat etwa die Größenordnung des Molvolumens der Flüssigkeit $(v - b)$, ist also meist sogar klein gegenüber $v$, also mindestens um etwa den Faktor 1000 kleiner als beim Dampf. Demzufolge muß $\left(p + \frac{a^2}{v}\right)$ um den gleichen Faktor größer werden. Das kommt durch das Großwerden des Gliedes $\frac{a}{v^2}$ zustande, das etwa um den Faktor $10^6$ wächst (wegen des $v^2$ im Nenner). Während also beim Dampf $\frac{a}{v^2}$ ein Korrekturglied gegenüber dem $p$ ist, wird bei der Flüssigkeit $p$ ein kleines Korrekturglied gegenüber $\frac{a}{v^2}$, meist sogar so klein, daß es ohne Schaden ganz weggelassen werden könnte. Das bedeutet, daß das Volumen der Flüssigkeiten praktisch unabhängig vom Druck ist, daß sie also fast inkompressibel sind, wie wir schon früher (§ 5) gesehen haben.

Bei *Gasen* unter *mäßigen Drücken* sind $\frac{a}{v^2}$ und $b$ kleine Korrekturgrößen; dann ist ihr Produkt noch kleiner, so daß wir es in erster Näherung vernachlässigen

können. Formen wir die VAN DER WAALSsche Gleichung um und behalten immer nur lineare Glieder in $a$ und $b$ bei, so kommen wir zur *verkürzten* VAN DER WAALSschen *Gleichung*. Durch Ausmultiplizieren ergibt sich zunächst

$$pv = RT + bp - \frac{a}{v}. \tag{14}$$

Setzen wir noch im letzten Glied rechts $v = \frac{RT}{p}$ (das entspricht genau dem Grad unserer Näherung), so erhalten wir

$$pv = RT + B(T)p \tag{15}$$

mit

$$B(T) = b - \frac{a}{RT}. \tag{16}$$

$B(T)$ heißt darin der „zweite Virialkoeffizient" („Virial" bedeutet Kraftfunktion; der Name rührt von einer speziellen Ableitung der Gleichung (6.15) durch CLAUSIUS aus der kinetischen Gastheorie her). Der „erste" Virialkoeffizient wäre dann $RT$. (6.15) ist besonders geeignet, wenn man $T$ und $p$ als unabhängige Variable hat (die ursprüngliche VAN DER WAALSsche Gleichung war ja vom 3. Grade in $v$ und ließ sich deshalb nur umständlich nach $v$ auflösen). Von AMAGAT sind zuerst die Isothermen eines realen Gases in einem $pv\,/\,p$-Diagramm aufgetragen worden. Bei einem idealen Gas würde man bei jeder Temperatur eine waagerechte Gerade erhalten (wegen des BOYLE-MARIOTTEschen Gesetzes ist $pv$ unabhängig von $p$). Im Gültigkeitsbereich der *Virialgleichung* (6.15) erhält man je nach Größe und Vorzeichen von $B$ steigende oder fallende Geraden. An dem VAN DER WAALSschen Virial (6.16) erkennt man, daß $B$ bei tiefen Temperaturen negativ, bei hohen Temperaturen positiv ist. Dazwischen existiert eine Temperatur $T_B$

$$T_B = \frac{a}{bR}, \tag{17}$$

bei der $B = 0$ ist. $T_B$ heißt die BOYLE-Temperatur, weil bei ihr das BOYLE-(MARIOTTE)sche Gesetz bis zu höheren Drücken hin erfüllt ist als bei anderen Temperaturen. $T_B$ beträgt nach (6.8) etwa das 2,4fache der kritischen Temperatur. Bei höheren Drücken ist die Vernachlässigung in der VAN DER WAALSschen Gleichung nicht mehr berechtigt. Führt man die Rechnung bis zu quadratischen Gliedern in $a$ und $b$ durch, so erhält man in (6.15) noch ein Glied $C(T) \cdot p^2$, wobei $C(T)$, der dritte Virialkoeffizient, wieder von $a$, $b$ und $T$ abhängt. (Der Leser möge ihn übungshalber bestimmen.) $C(T)$ ist bis zur halben BOYLE-Temperatur positiv, das Glied mit $p^2$ bewirkt im $pv\,/\,p$-Diagramm schließlich ein steiles Anwachsen aller Isothermen bei Temperaturen $T > \frac{1}{2}\,T_B$.

Die VAN DER WAALSsche Gleichung gibt nur ein ungefähres qualitatives Bild vom thermischen Verhalten der realen Gase (und Flüssigkeiten). Um

genauere quantitative Angaben zu erhalten, müssen vor allem weitere Stoffkonstanten in die Zustandsgleichung eingebaut werden. So kann man schon in der Virialgleichung statt des VAN DER WAALSschen Virials (6.16) eine zutreffendere Funktion von $T$ verwenden. Gute Dienste leistet (vor allem zur Deutung des kalorischen Verhaltens) das CALLENDARsche Virial

$$B(T) = b - \frac{c}{T^n} \tag{18}$$

mit den 3 Konstanten $b$, $c$ und $n$. Die *allgemeinste Zustandsgleichung* erhält man, wenn man $pv$ als Potenzreihe von $p$ darstellt mit beliebigen Funktionen von $T$ als Virialkoeffizienten:

$$pv = RT + B(T)p + C(T)p^2 + D(T)p^3 + \cdots. \tag{19}$$

Sie enthält unendlich viele Virialkoeffizienten. Jeder ist eine beliebige Funktion von $T$, die, als Reihe dargestellt, selbst wieder unendlich viele Koeffizienten enthält. Das gleiche können natürlich die 3 Konstanten des Theorems der übereinstimmenden Zustände niemals leisten.

Im folgenden seien noch einige speziellere Zustandsgleichungen für *reale Gase* angegeben.

Zwei empirische Konstanten enthalten die Gleichungen von BERTHELOT und von DIETERICI. Die BERTHELOTsche Gleichung lautet

$$\left(p + \frac{a}{Tv^2}\right)(v - b) = RT, \tag{20}$$

mit dem gleichen kritischen Koeffizienten wie die VAN DER WAALSsche Gleichung. Der zugehörige erste Virialkoeffizient ist

$$B = b - \frac{a}{RT^2}. \tag{21}$$

Die Gleichung von DIETERICI lautet

$$pe^{-\frac{a}{RTV}}(v - b) = RT, \tag{22}$$

mit dem gleichen 2. Virialkoeffizienten wie die VAN DER WAALSsche Gleichung (6.16) und dem zutreffenderen kritischen Koeffizienten $K_k = \frac{e^2}{2} = 3{,}69$.

3 Konstanten enthält die WOHLsche Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{Tv(v - b_1)} - \frac{c}{T^{4/3}v^3}\right)(v - b) = RT. \tag{23}$$

Sie berücksichtigt noch die bei größter Annäherung der Moleküle auftretenden abstoßenden Kräfte.

Die BEATTIE-BRIDGEMANNsche Gleichung schließlich enthält 5 Konstanten

$$p = \frac{RT}{v^2}\left(1 - \frac{cT^2}{v}\right)\left[v + B_0\left(1 - \frac{b}{v}\right)\right] - \frac{A_0}{v^2}\left(1 - \frac{a}{v}\right). \tag{24}$$

Sie weicht am stärksten vom Schema der VAN DER WAALSschen Gleichung ab.

Es gibt noch eine große Menge weiterer, meist empirischer Zustandsgleichungen, die dann im allgemeinen nur für das Gas Gültigkeit haben, für das sie aufgestellt wurden. Dagegen kann man etwa die 5 Konstanten der BEATTIE-BRIDGEMANNschen Gleichung für eine ganze Anzahl verschiedener technisch wichtiger Gase Tabellenwerken entnehmen.

Auch für Flüssigkeiten verwendet man neben der Angabe der Koeffizienten $\alpha$ und $\chi$ gelegentlich vollständige Zustandsgleichungen. Außer der VAN DER WAALSschen Gleichung, die bei Flüssigkeiten meist nur für qualitative Überlegungen brauchbar ist, seien noch drei genannt:

Die Gleichung von TUMLIRZ

$$(p + \pi)(V - V_\infty) = cT \tag{25}$$

mit 3 empirischen Konstanten setzt den Binnendruck konstant (was wegen der geringen Veränderlichkeit von $v$ bei nicht allzu hohen Drücken zulässig ist).

Die Gleichung von VAN LAAR

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)\left(v - \frac{b}{1 + \frac{d}{v}}\right) = CT \tag{26}$$

mit 4 Konstanten berücksichtigt die bei hohen Drücken eintretende Abnahme des Kovolumens.

Die EUCKENsche Zustandsgleichung schließlich

$$\left(p + \frac{a}{v^3} - \frac{c}{v^6}\right)v^3 = BT \tag{27}$$

enthält neben den anziehenden auch die abstoßenden zwischenmolekularen Kräfte.

Aus allen diesen Zustandsgleichungen lassen sich die im vorigen Paragraphen eingeführten Koeffizienten $\alpha$, $\beta$ und $\chi$ bestimmen. Das sei hier nur für die verkürzte VAN DER WAALSsche Gleichung

$$v = \frac{RT}{p} + B(T) \tag{28}$$

bzw. ihre Auflösung nach $p$

$$p = \frac{RT}{v}\left(1 + \frac{B}{v}\right) \tag{29}$$

durchgeführt. [Beim Übergang von (6.28) zu (6.29) wurden wieder nur die

linearen Glieder in $a$ und $b$ mitgenommen, das gilt auch für die folgenden Formeln.] Man erhält

$$\left.\begin{aligned}\alpha &= \frac{1}{T} + p\,\frac{d}{dt}\,\frac{B}{RT},\\ \beta &= \frac{1}{T} + \frac{1}{v}\,\frac{dB}{dt},\\ \chi &= \frac{1}{p} - \frac{B}{RT}.\end{aligned}\right\} \tag{30}$$

Man bestätigt die Gültigkeit der Beziehung $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_p$ ($\alpha$ und $\chi$ hängen jetzt beide von $T$ und $p$ ab). Außerdem sieht man, daß hier $\alpha$ und $\beta$ nicht mehr, wie beim idealen Gas, übereinstimmen. $\beta$ ist jetzt auch eine Funktion von $v$.

### *§ 7. Der erste Hauptsatz und die kalorische Zustandsgleichung*

Wie in den bisherigen Paragraphen dargestellt ist, wurde der Begriff der Temperatur durch den „nullten" Hauptsatz und die Methoden der Temperaturmessung durch die allgemeine Eigenschaft der Körper, sich mit zunehmender Temperatur (meist) auszudehnen, begründet. Ein exaktes Maß für die Höhe der Temperatur und damit auch die Einheit der Temperaturmessung, das Grad, wurde auf die allgemeine Gesetzmäßigkeit gegründet, daß die thermische Ausdehnung aller Gase gleich ist, wenn der Gasdruck nur genügend gering ist. Die Temperatur wurde – noch willkürlich – also linear proportional dem Volumen eines „idealen" Gases gesetzt. Prinzipiell wäre es auch möglich gewesen, jede beliebige andere funktionale Beziehung zwischen dem Volumen eines idealen Gases und der Temperaturskala festzulegen, z.B. eine logarithmische Beziehung

$$p v = n R e^{\Theta}. \tag{1}$$

Die folgende Erläuterung des Begriffs „*Wärmemenge*" wird aber zeigen, daß die gewählte lineare Beziehung nicht willkürlich ist, sondern es ermöglicht, die Beziehungen zwischen dem Begriff Temperatur und Wärmemenge in der einfachsten Weise auszudrücken.

Der Begriff Wärmemenge wird sofort klar, wenn wir uns mit Vorgängen beschäftigen, bei denen die Temperatur eines Körpers erhöht wird. Betrachten wir z.B. die Erhitzung einer bestimmten Wassermenge durch eine Flamme. Die Flamme führt, wie man sagt, dem Wasser Wärme zu. Um ein Liter Wasser um 1° zu erwärmen, benötigen wir eine bestimmte Zeit und demnach eine bestimmte „Menge" Heizkraft der Flamme. Um 10 Liter Wasser um 1° zu erwärmen, benötigen wir entweder 10 Flammen oder die zehnfache Zeit. Das heißt also, um verschiedene Mengen ein und desselben Stoffes um 1° zu erwärmen, müssen verschiedene Wärmemengen zugeführt werden. Als Einheit der Wärmemenge bezeichnet man die Kalorie. Das ist die Wärmemenge, die

erforderlich ist, um 1 g Wasser von 14,5° auf 15,5° C zu erwärmen. Die Einheit der Wärmemenge wird nicht durch den wärmeerzeugenden Vorgang definiert, also nicht durch eine bestimmte definierte Flamme oder dergleichen.[1]) Die Einheit der Wärmemenge wird durch ihre *Wirkung* bestimmt. Die Zufuhr einer Kalorie *bewirkt* die Temperaturerhöhung von Wasser um 1° bei 14,5°.

Daß man gerade diejenige Wärmemenge als Einheit gewählt hat, die 1 g Wasser um 1° erwärmt, ist willkürlich. Man hätte ebensogut an Stelle des Wassers und an Stelle der Temperatur von 14,5° beliebige andere Stoffe und andere Temperaturen nehmen können. Die Definition der Kalorie bezieht sich aber auf eine ganz bestimmte gesetzmäßige Wirkung, die unabhängig davon ist, auf welche besondere Art und Weise die Erwärmung herbeigeführt wurde. Die Definition der Wärmemenge ist also ebenso durch objektive Eigenschaften der Natur bestimmt wie die Länge eines Zentimeters durch den Umfang der Erde.

Der Begriff der Wärmemenge ist eng verbunden mit dem Begriff der *spezifischen Wärme*. Als spezifische Wärme bezeichnet man die Wärmemenge in Kalorien, die erforderlich ist, um 1 g eines Stoffes um 1° zu erwärmen. Die spezifische Wärme verschiedener Stoffe ist sehr verschieden. Wasser hat eine besonders große spezifische Wärme. Nachstehende Tabelle gibt eine Übersicht über die spezifischen Wärmen verschiedener Stoffe.

Spezifische Wärmen $c_p$ in cal grad$^{-1}$ Mol$^{-1}$ für $T = 300°$ K

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $H_2$ | 6,90 | $C_{Graphit}$ | 2,09 | Si | 4,8 |
| $O_2$ | 7,02 | $C_{Diamant}$ | 1,52 | $SiO_2$ (α-Quarz) | 10,8 |
| $H_2O$ | 18,0 | $CH_4$ | 8,55 | NaCl | 12,05 |
| $N_2$ | 6,96 | $CH \equiv CH$ | 10,64 | CaO | 10,2 |
| $NH_3$ | 8,50 | $CH_2 = CH_2$ | 10,50 | Al | 5,75 |
| $Cl_2$ | 8,07 | CO | 6,96 | Fe | 6,0 |
| $H_2S$ | 8,13 | $CO_2$ | 8,91 | Ag | 6,0 |

Interessant ist die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen. *Abbildung 17* zeigt die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme des Wassers zwischen 0° und 100°.

In kleineren Temperaturbereichen und bei höheren Temperaturen ist die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen meistens nur gering. Dies besagt, wie schon oben bemerkt, daß zur Erwärmung einer bestimmten Substanzmenge um $x°$ die $x$-fache Wärmemenge erforderlich ist wie für die Erwärmung um 1°. Auf Grund unserer Definition der absoluten Temperatur können wir uns vorstellen, daß eine Substanz von der Temperatur 0° K auf eine bestimmte Temperatur $T$ erwärmt wird. Dann muß diesem Stoff insgesamt eine Wärmemenge zugeführt werden, deren Größe abhängig ist von der Höhe der Temperatur $T$ und von der dem Stoff eigentümlichen Temperaturfunktion seiner spezifischen Wärme. Man kann also sagen, daß in jedem Stoff bei

[1]) Eine solche Definition ist z. B. üblich geworden für die Einheit der Helligkeit von Lichtquellen, die in Hefner-Kerzen gemessen wird. Eine Hefner-Kerze ist die Lichtstärke einer nach ganz bestimmten Vorschriften hergestellte Flamme von Amylacetat.

jeder Temperatur insgesamt eine bestimmte Wärmemenge enthalten ist, nämlich diejenige, die erforderlich wäre, um diesen Stoff von 0° K auf die jeweilige Temperatur zu erwärmen. Die Erfahrung lehrt, daß die spezifische Wärme aller festen und flüssigen Stoffe bei sehr tiefen Temperaturen sehr klein wird und mit Annäherung an den absoluten Nullpunkt der Temperatur bei allen Stoffen dem Wert Null zustrebt.

Diese Überlegungen führen aber alle erst zu einer Definition des Begriffes „Wärmemenge", die sich einfach an die zuvor gewählte Temperaturskala anschließt. Sie enthalten noch keine zusätzliche Bestimmung der Maßeinheit „Kalorie", die sich auf weitere praktische Erfahrung gründen müßte. Eine wirklich brauchbare Bestimmung des Begriffes „Wärmemenge" müßte gleichfalls – wie bei der Temperatur – zu einer Maßskala führen, die von den besonderen Qualitäten der angewendeten Stoffe unabhängig ist. Dieses entscheidende Grundproblem der Thermodynamik wurde erst im Jahre 1842 von JULIUS ROBERT MAYER durch Aufstellung des *ersten Hauptsatzes* gelöst. Er stellt die Anwendung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie auf die Wärmelehre dar.

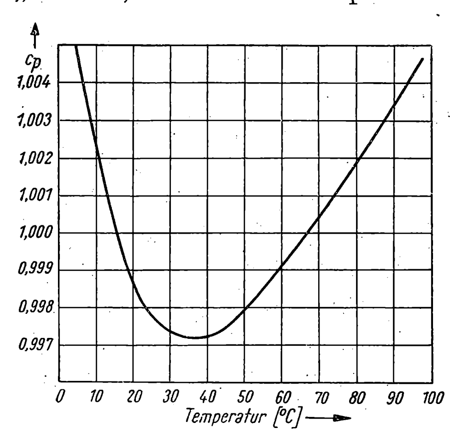



Abb. 17. Spezifische Wärme des Wassers zwischen 0° C und 100° C

Das Gesetz von der Erhaltung der Energie, *der Energiesatz*, ist ein allgemeiner Erfahrungssatz, d.h., er kann in seiner Allgemeingültigkeit aus einzelnen Erfahrungen nicht gewonnen werden. Er ist vielmehr dadurch begründet, daß es trotz scharfsinnigster Versuche nie gelungen ist, irgendeinen Vorgang zu entdecken, der ihm widerspricht. Der Energiesatz ist eine der allgemeinsten Erfahrungsgrundlagen des materialistischen Prinzips, daß Materie und Bewegung unlösbar miteinander verknüpft sind, so daß ebensowenig wie die Materie selbst auch deren Bewegung weder zerstört noch aus dem Nichts geschaffen werden kann. Wir wissen heute auf Grund der EINSTEINschen Relativitätstheorie und des sich aus ihr ergebenden Satzes von der Äquivalenz von Masse und Energie, daß diese Verknüpfung von Materie und Bewegung noch weit vollkommener ist, als man sich dies bis dahin vorgestellt hatte. Das EINSTEINsche Äquivalenzgesetz

$$E = mc^2 \tag{2}$$

besagt, daß das Gesetz von der Erhaltung der Masse mit dem Gesetz von der Erhaltung der Energie identisch ist. Jede Energiemenge $E$ besitzt nämlich eine Masse vom Betrage $E/c^2$, so daß sich die Massen zweier Körper, die sich hinsichtlich ihrer quantitativen stofflichen Zusammensetzung nicht unterscheiden, von denen aber der eine einen um den Betrag $E$ größeren Energie-

inhalt besitzt, um den Massenbetrag $m = E/c^2$ unterscheiden. Die Erfahrung hat in Bestätigung der EINSTEINschen Theorie darüber hinaus gelehrt, daß sogar die gesamte Masse eines Körpers zugleich einen entsprechenden Energievorrat darstellt, so daß Masse und Energie nur zwei bestimmte – gesetzmäßig miteinander verknüpfte – Eigenschaften einer einzigen materiellen Einheit sind.[1])

Der erste Hauptsatz der Wärmelehre besagt nun nichts anderes, als daß eine Wärmemenge eine Energiemenge darstellt, so daß zwei Körper, die eine Wärmemenge austauschen, damit nur auf eine besondere Art und Weise Energie austauschen. Die thermische Zustandsgleichung trifft nur die allgemeine Feststellung, daß die Temperatur eines Körpers eine „Zustandsgröße" ist, die gesetzmäßig mit den Zustandsgrößen Druck und Volumen verknüpft ist, so daß die Temperatur eine für den Wärmezustand eines Körpers charakteristische Größe darstellt. Sie läßt aber völlig unberücksichtigt, welche physikalische Bedeutung die Temperatur $T$ eigentlich hat. Die erste besondere physikalische Feststellung hinsichtlich der Temperatur wird durch den nullten Hauptsatz getroffen, der besagt, daß die Temperatur der Körper verschieden ist, solange Wärmemengen von einem Körper zu einem anderen fließen können, so daß das Aufhören eines Wärmeflusses – die Erreichung des thermischen Gleichgewichts – bedeutet, daß nun beide Körper auf gleicher Temperatur sind. Der erste Hauptsatz stellt demgegenüber einen entscheidenden weiteren theoretischen Schritt dar, durch welchen die Wärmelehre mit einer Fundamentalgröße der Physik verbunden wird, mit der *Energie*.

Die Erfahrung lehrt, daß alle Formen von Energie sich ineinander umwandeln können, und insbesondere, daß alle Formen von Energie sich in Wärme umwandeln können. Mechanische Energie kann z.B. durch Reibung gänzlich in Wärme umgewandelt werden. Mit diesem Satz ist gemeint, daß man durch Reibung die gleichen Wirkungen an einem Körper hervorbringen kann, wie sie durch Zufluß einer bestimmten Wärmemenge von einem anderen, auf höherer Temperatur befindlichen Körper auch bewirkt würden. Das gleiche gilt für die Energiezufuhr durch elektrische Heizung, durch Bestrahlung usw.

Die erste quantitativ exakte experimentelle Bestätigung des ersten Hauptsatzes verdanken wir JOULE.

Er prüfte und bestätigte mit großer Experimentierkunst den Satz, daß eine bestimmte Menge mechanischer Energie bei Umwandlung in Wärme immer die gleiche Wärmemenge liefert. Diese Feststellung, daß eine bestimmte Wärmemenge einer bestimmten Menge anderer Energie äquivalent ist, erscheint uns heute bereits fast selbstverständlich. Sie war aber zur Zeit ROBERT MAYERS eine außerordentliche Entdeckung, durch welche mit einem Schlage die für eine wirklich theoretisch einwandfreie Begründung des Begriffes *Wärmemenge* erforderliche Erfahrungsgrundlage gewonnen wurde.

Der erste Hauptsatz besagt also, daß man bei Aufstellung der Energiebilanz eines Vorganges, bei dem zwischen zwei Körpern Energie ausgetauscht wird,

---

[1]) Hierbei zeigt sich, daß die Energie wandelbar ist, ihre Form sich ändern kann, während die Masse, die sie besitzt, ihre Trägheit, sich bei keiner Wandlung der Energieform ändert. Die Masse ist das Unwandelbare.

die Wärme berücksichtigen muß. Denn bei jedem Energieaustausch kann ein Teil der in irgendeiner Form zugeführten Energie in Wärme übergegangen sein – und umgekehrt. Der erste Hauptsatz stellt also fest, daß die Kalorie ein Energiemaß ist, das in jedes andere Energiemaß (erg, Elektronenvolt, mkg usw.) umgerechnet werden kann.

Bezeichnen wir mit $E$ den gesamten Energieinhalt eines Körpers (wir können ihn nach EINSTEIN der Masse des Körpers proportional setzen und haben damit zugleich den einfachsten Weg zur Bestimmung des Gesamtenergieinhaltes), so wissen wir, daß $E$ sich aus einer Reihe physikalisch verschiedener Bestandteile zusammensetzt, z.B. Kernenergie, Elektronenbahnenergie, kinetischer Energie der Molekularbewegung, molekularer Schwingungsenergie, potentieller Energie der Moleküle auf Grund der zwischen den Molekülen wirksamen Kräfte (molekulare Kraftfelder, VAN DER WAALSsche Kräfte), Gitterenergie, chemischer Energie, elektrischer potentieller Energie des ganzen Körpers in einem äußeren Feld, kinetischer Energie des ganzen Körpers, potentieller Energie des ganzen Körpers in bezug auf ein äußeres Gravitationsfeld, Energie auf Grund einer elastischen Verformung, Oberflächenenergie usw. Der Satz von der Erhaltung der Energie sagt aus, daß, wenn dieser Energieinhalt eines Körpers sich ändert, zu- oder abnimmt, entsprechende Ab- oder Zunahmen der Energieinhalte anderer Körper eingetreten sein müssen. Der erste Hauptsatz besagt, daß hierbei der Übergang von Energie in Wärmeform, was die quantitative Seite der energetischen Veränderung anlangt, nicht verschieden ist von irgendwelchen anderen Formen des Energieaustausches. Bezeichnen wir die in Wärmeform ausgetauschte Energiemenge mit $Q$ (Wärmemenge $Q$) und die in irgendeiner anderen Form ausgetauschte Energiemenge mit $A$ [Arbeit $A$[1])], so setzt sich jede Änderung der Gesamtenergie $E$ aus den Beträgen $Q$ und $A$ zusammen. Formelmäßig läßt sich also der erste Hauptsatz folgendermaßen schreiben:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = Q + A. \tag{3}$$

Das Wesentliche der Entdeckung ROBERT MAYERS liegt also in der Anwendung des schon vorher in der Mechanik seit NEWTON anerkannten Energieerhaltungssatzes auf die Wärmeenergie. Der erste Hauptsatz sagt aber nichts darüber aus, in welchem zahlenmäßigen Verhältnis $Q$ und $A$ bei bestimmten Energieaustauschvorgängen stehen; er bezieht nur die Beträge $Q$ in die Energiebilanz ein. Aus diesem Grunde gibt der erste Hauptsatz auch keinerlei nähere Auskunft über den besonderen Charakter der Wärmeenergie noch über die besondere Art des Energieaustausches in Wärmeform.

Wir können aber der Frage nach dem besonderen Charakter der Wärmeenergie näherkommen, wenn wir den Gesamtenergieinhalt $E$ eines Körpers in zwei Hauptbestandteile zerlegen, in die sogenannten „inneren" Energien und

---

[1]) Man darf aber nicht einfach die Arbeit als eine Energiemenge, sondern muß den *Austausch* einer Energiemenge in bestimmter Form *als Arbeit* bezeichnen. Arbeit nennt man immer einen Vorgang, bei welchem eine Kraft längs eines Weges wirkt. Die dabei übertragene Energiemenge ist gleich dem Produkt aus Kraft und Weg, d.h. gleich der Menge geleisteter Arbeit.

die „äußeren" Energien. Wir wollen als äußere Energie diejenigen Bestandteile der Gesamtenergie bezeichnen, die zwar jederzeit in Wärmeform übergehen können (das können alle Formen der Energie), die aber ohne Änderung des Druckes, des Volumens und der Temperatur des Körpers in irgendeiner beliebigen Energieform von dem Körper an andere abgegeben werden können. Alle anderen Bestandteile der Gesamtenergie des Körpers wollen wir unter dem Begriff innere Energie $U$ zusammenfassen. Wenn wir den Begriff der inneren Energie in dieser Weise anwenden, ergibt sich ohne weiteres, daß die innere Energie gleichfalls eine Zustandsgröße ist und bei einem Körper gegebener Zusammensetzung gleichfalls eindeutig durch zwei der Zustandsvariablen $p$, $v$ und $T$ bestimmt ist; denn wir haben ja bei der Definition der inneren Energie ausdrücklich alle diejenigen Anteile der Gesamtenergie $E$ ausgeschlossen, die ohne Zustandsänderung an andere Körper abgegeben werden können. Da die thermische Zustandsgleichung (5.1) bereits jeweils eine dieser drei Variablen durch die zwei anderen bestimmt, können wir für $U$ schreiben:

$$U = f(v, T). \tag{4}$$

Diese Gleichung, welche man die „kalorische Zustandsgleichung" nennt, besagt also, daß die innere Energie sich bei konstantem Volumen nur ändern kann, wenn sich die Temperatur ändert, bei konstanter Temperatur jedoch nur, wenn sich dabei das Volumen ändert, wobei im übrigen die bei solchen Änderungen auftretenden Druckänderungen durch die thermische Zustandsgleichung festgelegt werden. Natürlich kann sich die innere Energie auch unter gleichzeitiger Änderung von Volumen und Temperatur ändern.

Als äußere Energien haben wir solche Beträge an kinetischer und potentieller Energie zu verstehen, die sich auf die Lage und die Bewegung des ganzen Körpers beziehen, nicht aber Energiebeträge, die sich aus der Bewegung und Lage seiner molekularen und atomaren Bausteine ergeben. Diese letzteren stellen die innere Energie $U$ dar. Wenn wir in Betracht ziehen, daß Energieübertragung in Form von Arbeit darin besteht, daß eine (konstante oder variable) Kraft längs eines Weges wirkt, so ergibt sich, daß jede Abgabe von Beträgen der äußeren Energien in Form von Arbeit vor sich geht, wobei wir die Reibungsarbeit, bei welcher der betreffende Energiebetrag in Wärme übergeht, hierin einbeziehen müssen. Auch in diesem Falle wird, wie man es ausdrückt, Reibungs*arbeit* geleistet. Es wirkt dann die Reibungskraft längs eines Weges. Die Umwandlung der Arbeit in Wärme erfolgt indirekt. Nun kann sich zwar auch die innere Energie dadurch ändern, daß längs eines Weges gegen irgendeine Kraft Arbeit geleistet wird, wobei Beträge der inneren Energie sich in andere Energieformen an anderen Körpern umwandeln. *Aber nur die innere Energie* und nicht die äußere Energie kann auch dadurch geändert werden, daß der Körper Energie *direkt* in Wärmeform an andere Körper abgibt. Wir können also die Aussage der Formel (3) gänzlich auf die innere Energie beschränken und schreiben:

$$\Delta U = U_1 - U_2 = Q + A. \tag{5}$$

Dies ist die Formel, in der üblicherweise der erste Hauptsatz der Thermodynamik zum Ausdruck gebracht wird. Hierin sind $A$ und $Q$ zwei Energiebeträge, die

sich dadurch unterscheiden, daß $A$ durch Arbeitsleistung (Wirkung einer Kraft längs eines Weges) und $Q$ direkt als Wärme ausgetauscht wird, wobei letzteres nur möglich ist, wenn eine – wenn auch noch so kleine – Temperaturdifferenz zwischen den beiden Körpern vorhanden ist.

Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß hinsichtlich der physikalischen Qualität von $U$, $A$ und $Q$ und der entsprechenden Interpretation von (4) in der Literatur und in den Lehrbüchern sehr verschiedene Meinungen vertreten werden. R. W. POHL vertritt z. B. in seiner bekannten „Einführung in die Physik" den Standpunkt, daß die Begriffe „Wärmemenge oder Wärme ... eine Energieform kennzeichnen, die bei Ausschluß sonstiger Hilfsmittel ausschließlich mit Hilfe einer Temperaturdifferenz von einem Körper auf einen anderen übertragen werden kann", wofür es die zwei Möglichkeiten gibt: „Die Energieübertragung durch (Wärme)-Leitung und die Energieübertragung durch Strahlung" (Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1953, 12. Auflage, 1. Band, Seite 240). Im Gegensatz hierzu steht die Meinung von W. WEIZEL (Einführung in die Physik, Leipzig 1947, 3. Band, Seite 124), der schreibt: „Genau genommen ist also die Wärme nicht eine Energieform, die ein Körper besitzt, sondern eine Energiemenge, die von einem Körper auf einen anderen übergeht. Ein Körper enthält keine Wärme, sondern innere Energie, er kann aber Energie in Form von Wärme aufnehmen oder abgeben. Arbeit ist auch keine Energie, die ein Körper besitzt, sondern eine von der Wärme verschiedene Energieübertragung von einem Körper auf einen anderen". Aus der POHLschen Definition ergibt sich, daß man die gesamte innere Energie eines Körpers als Wärmeenergie bezeichnen muß. Denn die gesamte innere Energie eines Körpers läßt sich „unter Ausschluß sonstiger Hilfsmittel mit Hilfe einer Temperaturdifferenz von einem Körper auf einen anderen übertragen". Nach WEIZEL hingegen hört die Wärme auf, eine bestimmte Form der Energie zu sein, sondern bleibt nur eine bestimmte Art und Weise der Weiterleitung von innerer Energie.

Zweifellos hat WEIZEL völlig recht, wenn er betont, daß Arbeit keine Energieform, sondern eine bestimmte Form der Übertragung von Energie darstellt. Arbeit bedeutet Einwirkung auf einen Körper durch eine Kraft, wodurch die Lage oder der Zustand des Körpers verändert wird. Dies hat schon FRIEDRICH ENGELS in aller Schärfe in der „Dialektik der Natur" hervorgehoben („Dialektik der Natur", Dietz Verlag, 1952, Seite 95). ENGELS betont aber weiterhin mit Recht, daß der Begriff Arbeit sich hiermit nicht erschöpft, sondern durch ihn gleichzeitig die Quantität der übertragenen Energiemenge zum Ausdruck gebracht wird, so daß wir mit Recht von einer Arbeits*menge* sprechen. Dem heutigen Sprachgebrauch nach beschränkt man den Begriff der Arbeit auf alle Formen des Energieaustausches, ausgenommen den Energieaustausch in Form von Wärme. Aber auch diese Form des Energieaustausches umfaßt zugleich ihre quantitative Seite, so daß wir ebenso mit vollem Recht von der Übertragung einer Wärme*menge* sprechen müssen. Der Austausch von Wärmemengen ist nicht nur eine besondere Form des Energieaustausches, sondern ebenso der Austausch einer bestimmten Form von Energie, nämlich Wärmeenergie. Der grundsätzliche Unterschied der beiden Formen des Energieaustausches, in Form von Wärme und in Form von Arbeit, geht aus folgender einfacher Überlegung hervor: Beim Austausch in Form von Arbeit geht stets innere Energie eines Körpers in äußere Energie eines anderen Körpers über. *Hierbei ändert sich also die Form der Energie.* Beim Energieaustausch in Form von Wärme geht aber innere Energie eines Körpers in innere Energie eines anderen Körpers über. *Die Form der Energie ändert sich hierbei also nicht.* Wärme ist also nicht nur die Form des Austausches, sondern auch die Form des Ausgetauschten, der Energie.

Ich schließe mich deshalb in dieser Frage dem Standpunkt POHLs an, in welchem ich eine konsequente Weiterentwicklung der materialistischen kinetischen Wärmetheorie erblicke. Auf Grund der kinetischen Wärmetheorie schien es zwar ursprünglich, als ob der

Wärmeenergieinhalt eines Körpers einfach die Summe der kinetischen Energien seiner Moleküle sei. Dies ist aber nur ein Teil der gesamten inneren Energie. Vom Standpunkt unserer heutigen Kenntnisse ergibt sich die Konsequenz, daß wir als die Wärmeenergie eines Körpers die sämtlichen kinetischen und potentiellen Energien seiner atomaren und molekularen Bausteine, d.h. die gesamte innere Energie, zu bezeichnen haben. Als gemeinsames Kennzeichen aller dieser Energien, wodurch sich die besondere Qualität der Energieform Wärme ergibt, ist die Tatsache anzusehen, daß – soweit die Bedingungen von Druck und Temperatur dies überhaupt jeweils zulassen – alle diese Energien durch direkte Wechselwirkungsakte zwischen den elementaren Bausteinen der Materie ausgetauscht und weitergeleitet werden können. Solche Wechselwirkungsakte sind molekulare Stöße (ein grobes Bild!) und Austausch von Strahlungsquanten. Im Bereich tiefer Temperaturen wird das thermische Gleichgewicht fast gänzlich durch Stöße, bei hohen Temperaturen, wie sie im Innern der Sterne herrschen, weitgehend auch durch den Austausch von Strahlungsquanten bewirkt.

*Innere Energie und Enthalpie.* Wie bereits dargelegt, bezeichnet man als spezifische Wärme die Wärmemenge bzw. die Energiemenge in Kalorien, die einem Gramm eines Stoffes zugeführt werden muß, um seine Temperatur um 1° zu erhöhen. Bei Gasen unterscheidet man die spezifische Wärme bei konstantem Volumen, $c_v$, und bei konstantem Druck, $c_p$. Bezieht man die spezifische Wärme nicht auf ein Gramm, sondern ein Mol, so spricht man von Molwärme.

Bei der Erwärmung eines Gases bei konstantem Volumen ist:

$$A = 0, \quad \text{also} \quad \Delta U = Q, \tag{6}$$

da bei konstantem Volumen keine Volumenarbeit vom System geleistet werden kann. Das heißt: Die gesamte dem Gas zugeführte Energiemenge $Q$ bewirkt durch Erhöhung seiner Temperatur ausschließlich eine Vermehrung der inneren Energie. Hierdurch ergibt sich als allgemeine Definition von $c_v$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v . \tag{7}$$

Erwärmt man hingegen das Gas bei konstantem Druck, so erfolgt während der Erwärmung zugleich eine Expansion des Gases. Das Gas leistet also während der Erwärmung Arbeit gegen den äußeren Druck. Nach dem ersten Hauptsatz gilt

$$\Delta U = Q + A . \tag{8}$$

Für $A$ gilt

$$A = -p\Delta V, \tag{9}$$

wenn $\Delta V$ die Volumenänderung des Gases bei Erhöhung der Temperatur um 1° ist. Aus Gleichung (8) ergibt sich also

$$c_p = c_v + p\Delta v, \tag{10}$$

wenn $\Delta v$ die Volumenänderung darstellt, die *ein Mol* eines Gases bei Erwärmung um 1° erfährt. Zur Berechnung des Betrages wenden wir das Gasgesetz an, das für ein Mol lautet:

$$pv = RT . \tag{11}$$

Erhöhen wir die Temperatur des Gases um 1°, so gilt für diesen Zustand

$$p(v + \Delta v) = R(T + 1), \tag{12}$$

d.h.

$$pv + p\Delta v = RT + R.$$

Hieraus folgt

$$p\Delta v = R, \tag{13}$$

woraus sich ergibt

$$c_p - c_v = R. \tag{14}$$

Diese wichtige Beziehung wurde von ROBERT MAYER erstmalig abgeleitet und zur Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalents aus bekannten thermodynamischen Daten benutzt. Bekanntlich ist die Dimension von $R$ Literatmosphären $\text{Grad}^{-1}\,\text{Mol}^{-1}$, d.h. (siehe S. 11) $R$ ist ein Betrag mechanischer Energie ($8{,}3 \cdot 10^7$ erg) je Grad und Mol. Nach (14) ist diese Menge mechanischer Energie gleich der Differenz der spezifischen Wärmen $c_p$ und $c_v$. Diese Differenz ist durch Messung bekannt als 1,98 Kalorien je Grad und Mol. Da ROBERT MAYER die Daten für $R$ in mechanischen Energieeinheiten bekannt waren, konnte er mit Hilfe von (14) das mechanische Wärmeäquivalent berechnen. Das Ergebnis dieser Berechnung wurde von JOULE empirisch bestätigt. JOULE verwandelte eine bestimmte Menge mechanischer Energie durch Reibung in Wärme. Hierzu ließ er ein Schaufelrad in einem Kalorimeter laufen. Der Antrieb des Schaufelrades erfolgte über ein an einer Seilrolle aufgehängtes Gewicht. Aus der Höhendifferenz, um die das Gewicht während des Versuchs fiel, und der im Kalorimeter gebildeten Wärmemenge bestimmte er das mechanische Wärmeäquivalent. Tabelle (2) zeigt, daß (14) durch die Erfahrung gut bestätigt wird.

Da sehr viele chemische Reaktionen bei konstantem Druck vor sich gehen (im allgemeinen bei Atmosphärendruck), nicht aber bei konstantem Volumen, haben alle bei konstantem Druck gemessenen physikalischen Größen eine besondere praktische Bedeutung. Dies hat dazu geführt, daß man neben der inneren Energie $U$ eine entsprechende thermodynamische Funktion definiert hat, die man *Enthalpie H* nennt oder Wärmeinhalt (Wärmefunktion). Unter einer Enthalpiezunahme versteht man zunächst die Wärmemenge, die einem System bei konstantem Druck zugeführt werden muß, wenn es von einem Zustand 1 in einen Zustand 2 übergeht. Da der Druck konstant gehalten wird, tritt stets eine Änderung des Volumens ein, wofür eine Volumenarbeit $p\Delta V$ geleistet werden muß. Die Enthalpiezunahme setzt sich also zusammen aus dem auf Vermehrung der inneren Energie entfallenden Betrag und der Volumenarbeit:

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V, \tag{15}$$

was man auch in der Form

$$H_2 - H_1 = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 \quad (p = \text{const}) \tag{16}$$

schreiben kann.

Man definiert nun allgemein:

$$H = U + pV. \tag{17}$$

Nach dem ersten Hauptsatz gilt entsprechend (8) und (9) für differentielle Zustandsänderungen

$$dU = dQ - pdV, \tag{18}$$

also

$$dQ = dU + pdV. \tag{19}$$

Wird das Volumen konstant gehalten, so ist $dV = 0$, also:

$$dQ = dU \quad (V = \text{const}), \tag{20}$$

(19) läßt sich umformen in:

$$dQ = dU + pdV + Vdp - Vdp, \tag{21}$$

d.h. aber

$$dQ = dU + d(pV) - Vdp \tag{22}$$

oder

$$dQ = d(U + pV) - Vdp. \tag{23}$$

Nach (17) ist das aber

$$dQ = dH - Vdp. \tag{24}$$

Bei konstantem Druck ergibt sich also tatsächlich, wie anfänglich behauptet:

$$dQ = dH \quad (p = \text{const}). \tag{25}$$

Analog (7.7) gilt also

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p. \tag{26}$$

Die Integration der Gleichungen (7.7) und (7.26) ergibt für die molare innere Energie und die molare Enthalpie:

$$\begin{aligned} u_T &= u_0 + \int_0^T c_v dT \quad (v = \text{const}), \\ h_T &= h_0 + \int_0^T c_p dT \quad (p = \text{const}). \end{aligned} \tag{27}$$

*Die isotherme und die adiabatische Ausdehnung eines idealen Gases.* Wird während der Ausdehnung eines idealen Gases unter Arbeitsleistung, z.B. indem das Gas in einem Zylinder einen Kolben verschiebt, wobei die durch den Druck erzeugte Kraft längs eines Weges Arbeit leistet, die Temperatur konstant gehalten, indem man den Zylinder gut wärmeleitend in ein Wärmereservoir bringt, so gilt

$$\Delta U = 0, \tag{26}$$

weil ja nach (8.1) die innere Energie eines idealen Gases vom Volumen unabhängig ist. Demnach ist

$$Q = -A. \tag{27}$$

Die gesamte vom Gas bei der Expansion geleistete Arbeit entstammt dem Energievorrat des Wärmereservoirs, dem ein Wärmebetrag entzogen wird, der gleich dem Betrage der nach außen abgegebenen Arbeit ist. Die Arbeitsleistung des expandierenden Gases beträgt

$$dA = -p\,dV. \tag{28}$$

Diese Gleichung besagt, daß, wenn sich das Volumen des Gases bei dem Druck $p$ um den kleinen Betrag $dV$ ändert, ein Arbeitsbetrag $dA$ geleistet wird vom Betrage $p \cdot dV$. Zum Beweis: Die Arbeit ist Kraft · Weg: $A = K \cdot ds$. Die vom Druck ausgeübte Kraft ist gleich dem Produkt aus Druck und Zylinderquerschnitt: $K = p \cdot q$. Die Volumenänderung bei Verschiebung des Kolbens um $ds$ ist: $dV = q \cdot ds$. Demnach ist $A = p \cdot q \cdot ds = p\,dV$. Bei einem Gas, das sich um einen größeren Volumenbetrag $V_2 - V_1$ ausdehnt, ändert sich während der Ausdehnung der Druck. Die Arbeitsleistung ist also

$$A = -\int_{V_1}^{V_2} p\,dV. \tag{29}$$

Wenn wir das Gasgesetz zugrunde legen, gilt

$$A = -nRT\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1}, \tag{30}$$

also

$$Q = -A = nRT\ln\frac{V_2}{V_1} = nRT\ln\frac{p_1}{p_2} = nRT\,2{,}303\log\frac{p_1}{p_2}. \tag{31}$$

Die Arbeitsleistung des Gases ist also bei gegebener Gasmenge ausschließlich durch das *Verhältnis* von Ausgangs- zu Endvolumen bestimmt, nicht aber durch deren absolute Beträge. Aus (7.31) ergibt sich, daß eine Druckänderung um eine Zehnerpotenz ($v_2 = 10 \cdot v_1$) bei Zimmertemperatur eine Arbeit von 1300 cal/Mol liefert. Entscheidend ist also das sogenannte *Kompressionsverhältnis* eines arbeitenden Gases: Je höher die Kompression, desto größer die Arbeitsleistung.

Die isotherme Expansion eines Gases ermöglicht den Bau einer Wärmekraftmaschine, welche Wärmeenergie eines im Verhältnis zur entnommenen Wärmemenge „unendlich" großen Wärmereservoirs vollständig in Arbeit verwandelt, d.h. Wärmeenergie verlustlos in mechanische oder andere Energie umformt. Hiervon wird in der Technik mittels der Preßluftmotoren Gebrauch gemacht. Hochkomprimierte Luft treibt die Kolben einer Maschine. Die expandierende Luft kühlt sich ab; aber durch Herstellung guter Wärmeleitung zwischen der Maschine und der Umgebung wird erreicht, daß diese Abkühlung nur gering ist und ununterbrochen Wärme aus der Umgebung der Maschine zufließt. Die

Energiequelle für die geleistete Arbeit ist nach Einstellung eines stationären Temperaturgleichgewichtes (die Temperatur der Maschine liegt dann etwas unter der Außentemperatur) die Wärmeenergie der Umgebung.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn wir ein Gas adiabatisch unter Arbeitsleistung expandieren oder komprimieren. Wegen der Verhinderung jeglicher Wärmezufuhr von außen muß die nach außen abgegebene Arbeit gänzlich dem Vorrat an innerer Energie entstammen. Für adiabatische Prozesse gilt ja:

$$Q = 0. \tag{32}$$

Hieraus folgt nach dem ersten Hauptsatz

$$\Delta U = A. \tag{33}$$

Bei der adiabatischen Ausdehnung eines Gases unter Arbeitsleistung sinkt stets die Temperatur.[1]) Die gesamte Änderung der inneren Energie setzt sich aus zwei Teilbeträgen zusammen, deren einer durch die Volumenabhängigkeit und deren anderer durch die Temperaturabhängigkeit der inneren Energie bestimmt wird:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT. \tag{34}$$

Bei einem idealen Gas ist der erste Teil Null, da die innere Energie bei konstanter Temperatur vom Volumen unabhängig ist. Nun ist allgemein

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = C_v. \tag{35}$$

Da die bei der Expansion geleistete Arbeit Volumenarbeit ist, gilt also

$$pdV = -C_v dT. \tag{36}$$

Bei einem idealen Gas können wir

$$p = \frac{RT}{v} \tag{37}$$

setzen und erhalten (bei Bezugnahme auf ein Mol)

$$RT\frac{dv}{v} = -c_v dT. \tag{38}$$

An Stelle von $R$ setzen wir

$$R = c_p - c_v \tag{39}$$

---

[1]) Es sei hier bemerkt, daß nicht bei jeder adiabatischen Expansion unter Arbeitsleistung die Temperatur sinken muß. Läßt man z. B. den mit flüssigem Wasser und Eis bei 0° C im Gleichgewicht befindlichen Wasserdampf expandieren, so sinkt nicht die Temperatur, sondern es bildet sich Eis. Erst wenn alles flüssige Wasser erstarrt ist, sinkt bei weiterer Expansion die Temperatur.

und erhalten

$$\frac{c_p - c_v}{c_v}\,\frac{dv}{v} = -\frac{dT}{T}. \tag{40}$$

Für den Quotienten der beiden spezifischen Wärmen führen wir eine neue Beziehung ein:

$$\frac{c_p}{c_v} = \varkappa, \qquad \frac{c_p - c_v}{c_v} = \varkappa - 1, \tag{41}$$

und formen (65) um in

$$(\varkappa - 1)\, d \ln v = - d \ln T. \tag{42}$$

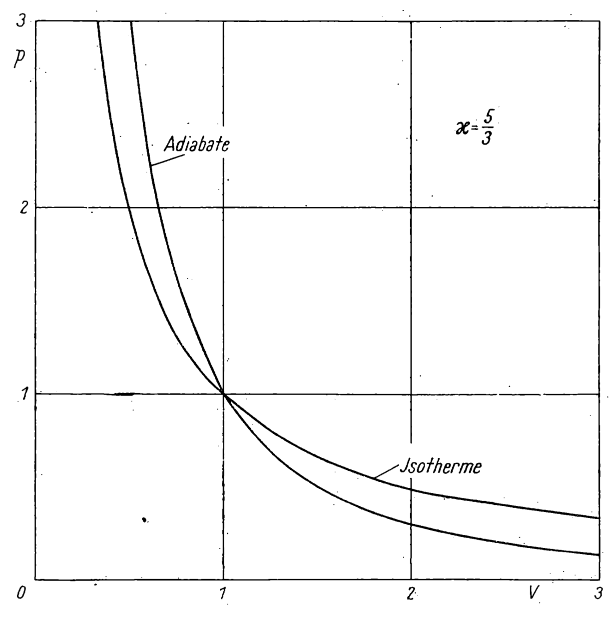



Abb. 18. Isotherme und Adiabate

Integriert liefert diese Gleichung unter der Annahme, daß $\varkappa$ konstant ist,

$$\ln v^{\varkappa - 1} = - \ln T + C. \tag{43}$$

Da $T = \dfrac{pv}{R}$ ist, also

$$\ln T = \ln p + \ln v - \ln R, \tag{44}$$

erhalten wir

$$\ln v^{\varkappa - 1} = \ln v^{\varkappa} - \ln v = - \ln p - \ln v + \ln R + C \tag{45}$$

und hieraus

$$\ln v^{\varkappa} + \ln p = \ln R + C = \text{const.} \tag{46}$$

Dies können wir auch in der Form schreiben:

$$p \cdot v^{\varkappa} = \text{const.} \tag{47}$$

Dies ist die Adiabatengleichung. Weil hierin $v$ mit einem Exponenten auftritt, der stets größer als 1 ist, sind die Adiabaten stets steiler als die zur gleichen Anfangstemperatur gehörenden Isothermen. Bei adiabatischer Ausdehnung sinkt wegen der gleichzeitigen Senkung der Temperatur der Druck stärker als bei der isothermen Expansion, bei welcher die Temperatur durch Wärmezufuhr von außen aufrechterhalten wird (siehe *Abbildung 18*).

Die bei adiabatischer Expansion auftretende Temperaturveränderung eines idealen Gases können wir leicht durch bestimmte Integration von Gleichung (42) berechnen:

$$(\varkappa - 1)\int_{v_1}^{v_2} d \ln v = -\int_{T_1}^{T_2} d \ln T, \tag{48}$$

und erhalten

$$\left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\varkappa-1} = \frac{T_2}{T_1}. \tag{49}$$

Komprimieren wir z. B. ein zweiatomiges Gas, so können wir für $\varkappa$ den Wert 7/5 und für $\varkappa - 1$ den Wert 2/5 setzen. Um die Temperatur von 25° C = 298° K auf 500° C = 773° K durch plötzliche, also adiabatische Kompression zu steigern, müssen wir das Gas ungefähr im Verhältnis 1 : 11 zusammendrücken, denn wir erhalten für das erforderliche Volumenverhältnis aus Gleichung (49) den folgenden Wert

$$\frac{v_1}{v_2} = \left(\frac{773}{298}\right)^{5/2} = 10{,}8. \tag{50}$$

Auf dieser Möglichkeit, die Temperatur eines Gases erheblich zu erhöhen, beruht ein altes indisches Feuerzeug, welches dadurch historische Bedeutung erlangt hat, daß es der Anlaß zu einer großen technischen Erfindung wurde, zur Erfindung des Dieselmotors. Dieses indische Feuerzeug besteht aus einem Bambusrohr, in welches ein leichtbeweglicher, aber dicht schließender Kolben hineingestoßen werden kann. Auf den Boden des Rohres wird etwas Zunder oder Feuerschwamm gelegt, der sich entzündet, wenn man den Kolben schnell genug kräftig in das Rohr hineinstößt. Beim Dieselmotor wird zunächst Außenluft angesaugt und dann im Zylinder des Motors stark verdichtet (1 : 35 bis 1 : 40). In die dadurch hocherhitzte Luft wird durch eine Pumpe plötzlich eine kleine Menge flüssigen Brennstoffs unter Zerstäubung eingespritzt. Die Temperatur ist hoch genug, um sofortige Entzündung des Brennstoff-Luft-Gemisches herbeizuführen. Beim Dieselmotor ist also eine besondere Zündkerze wie beim sogenannten Otto-Motor nicht erforderlich. Wegen der hohen Kompression ist der Wirkungsgrad sehr hoch. Außerdem können in Dieselmotoren auch billige hochsiedende Brennstoffe benutzt werden (Dieselöl). Der Dieselmotor ist deshalb der wirtschaftlichste aller Verbrennungsmotoren.

Ein Naturvorgang, bei welchem adiabatische Kompressions- und Dilatationsvorgänge die entscheidende Rolle spielen, ist der Schall. In hochfrequenten Schallwellen in Luft (Ultraschall) kann bei starken Amplituden (große Schallstärke) die Temperatur in den Druckmaxima sehr hohe Werte erreichen. Dabei kann ein Teil der Schallenergie durch Konvektion, Wärmeleitung und auch durch Strahlung verlorengehen, so daß die Schallabsorption nicht nur von der Wellenlänge, sondern auch von der Schallstärke abhängig wird.

Für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit $c$ longitudinaler Schwingungen in elastischen Medien gilt allgemein:

$$c^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \varrho}\right)_{ad}. \tag{51}$$

Man kann also $c$ leicht berechnen, wenn man die Zustandsgleichung kennt, die die Abhängigkeit des Druckes von der Dichte beschreibt. Bei der Schallausbreitung in Gasen ist dies das adiabatische Gasgesetz

$$p \cdot v^{\varkappa} = p_0 \cdot v_0^{\varkappa}, \tag{52}$$

weil die Druckschwankungen sehr schnell aufeinander folgen und bei kleinen Amplituden die entstehenden Temperaturunterschiede sich in der Kürze der Zeit weder durch Konvektion (Wärmeleitung) noch durch Strahlung ausgleichen können.

Allgemein gilt für den Zusammenhang von Volumen und Dichte einer gegebenen Stoffmenge:

$$\frac{v}{v_0} = \frac{\varrho_0}{\varrho}, \tag{53}$$

so daß (52) übergeht in

$$p = \left(\frac{\varrho}{\varrho_0}\right)^{\varkappa} \cdot p_0. \tag{54}$$

Hieraus folgt durch Differenzieren:

$$\frac{dp}{d\varrho} = \varkappa \frac{\varrho^{\varkappa-1}}{\varrho_0^{\varkappa}} p_0. \tag{55}$$

Setzt man in diese Gleichung gemäß (54)

$$\varrho_0^{\varkappa} = \varrho^{\varkappa} \frac{p_0}{p} \tag{56}$$

ein, so erhält man

$$\frac{dp}{d\varrho} = \frac{\varkappa \cdot p}{\varrho} =: c^2. \tag{57}$$

Nach dem Gasgesetz gilt

$$\varrho = \frac{pM}{RT}. \tag{58}$$

Eingesetzt in (57) erhält man also

$$c^2 = \varkappa \frac{RT}{M}. \tag{59}$$

Diese Gleichung wird durch die Erfahrung ausgezeichnet bestätigt. Man erhält für Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff die folgenden Werte für $T = 273°$ K:

| | $M$ | $\varkappa$ | $c_{\text{ber.}}$ | $c_{\text{beob.}}$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| $O_2$ | 32,00 | 1,4 | 314 | 316 | [m/s] |
| $H_2$ | 2,02 | 1,41 | 1265 | 1261 | |
| $N_2$ | 28,12 | 1,4 | 337 | 338 | |

Aus Messungen der Schallgeschwindigkeit lassen sich demnach sehr exakte Werte von $\varkappa$ gewinnen.

Gleichung (59) zeigt, daß die Schallgeschwindigkeit in Gasen vom Druck unabhängig ist und mit der Wurzel aus der absoluten Temperatur ansteigt.

Wir können nun die barometrische Höhenformel auch für eine adiabatisch geschichtete Atmosphäre bestimmen, d.h. also für eine Atmosphäre, in der keinerlei Wärmeaustausch möglich ist. Dazu müssen wir in (2.13) den Zusammenhang zwischen $\varrho$ und $p$ nach der Adiabatengleichung ausdrücken. Aus (47) folgt

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{\varrho}{\varrho_0}\right)^{\varkappa}. \tag{60}$$

Setzen wir das in (2.13) ein, so ergibt sich

$$dp = -\frac{\varrho_0 g}{p_0^{1/\varkappa}}\, p^{1/\varkappa} dh. \tag{61}$$

Die Integration zwischen den Grenzen $p_0$ und $p$ bzw. 0 und $H$ ergibt

$$p = p_0 \left(1 - \frac{\varkappa - 1}{\varkappa} \cdot \frac{\varrho_0 \cdot g}{p_0} \cdot H\right)^{\frac{\varkappa}{\varkappa - 1}}. \tag{62}$$

Die adiabatische Atmosphäre hat also eine endliche Höhe, und zwar ist (mit $T_0 = 273°$) bei $H = 28$ km der Druck zu Null abgesunken. (Am Rande sei noch erwähnt, daß eine homogene Atmosphäre, bei der in jeder Höhe Luftdruck, Dichte und Temperatur den gleichen Wert besitzen, und zwar $p = 1$ Atm und $T = 273°$, eine Höhe von 8 km besitzen würden, wie man leicht nachrechnen kann.) Wir können nun auch den Temperaturverlauf in der adiabatischen Atmosphäre bestimmen. Aus (52) folgt, wenn wir die Zustandsgleichung idealer Gase einsetzen,

$$p\, T^{\frac{\varkappa}{\varkappa - 1}} = \text{const.} \tag{63}$$

Das führt, zusammen mit (62), zu einem linearen Temperaturabfall. Bei $p = 0$ ist auch $T = 0$ geworden. Das widerspricht nun der Erfahrung. Nach den neuesten geophysikalischen Theorien soll die Temperatur mit wachsender Höhe, also abnehmendem Druck, sogar zunehmen, und zwar soll bis zu 1000 km Höhe bei einem Druckabfall auf $10^{-12}$ atm die Temperatur (etwa linear) von

300° K auf 3000° K ansteigen. Aus (62) ergibt sich jedoch nur dann eine Temperaturzunahme bei Druckabnahme, wenn $\varkappa < 1$ wäre. Das ist nun aus thermodynamischen Gründen nicht möglich, da (nach dem zweiten Hauptsatz) stets $c_p > c_v$ ist.

*Polytrope Zustandsänderungen.* Um einen größeren Spielraum in der formelmäßigen Darstellung von Zustandsänderungen idealer Gase (mit temperaturunabhängigen spezifischen Wärmen) zu besitzen, führt man (vor allem in der technischen Thermodynamik) den Begriff der *polytropen Zustandsänderung* ein. Solche Zustandsänderungen genügen den Gleichungen

$$\begin{aligned} p \cdot v^n &= \text{const}, \\ p \cdot T^{\frac{n}{1-n}} &= \text{const}, \\ T v^{n-1} &= \text{const}. \end{aligned} \tag{64}$$

(Aus einer von den dreien gehen mit $pv = RT$ stets die beiden anderen hervor.) Darin ist $n$, der sogenannte *Polytropenexponent*, eine beliebig zu wählende Konstante. In (64) sind z.B. als Sonderfälle alle bisher behandelten Zustandsänderungen enthalten:

$$\begin{aligned} n &= 1 \quad \text{isotherme Zustandsänderung}, \\ n &= \varkappa \quad \text{adiabatische Zustandsänderung}, \\ n &= 0 \quad \text{isobare Zustandsänderung}, \\ \frac{1}{n} &= 0 \quad \text{isochore Zustandsänderung}. \end{aligned} \tag{65}$$

Das besondere Merkmal, das die Klasse der polytropen Zustandsänderungen gegenüber beliebigen anderen Zustandsänderungen kennzeichnet, ist die Tatsache, daß das Verhältnis der ausgetauschten Wärmen und Arbeiten während der gesamten Zustandsänderung einen konstanten temperaturunabhängigen Wert besitzt. Es ist nämlich (wie der Leser im einzelnen beweisen möge)

$$\frac{\Delta Q}{\Delta A} = \frac{n - \varkappa}{\varkappa - 1}. \tag{66}$$

Wir können nun versuchen, das oben wiedergegebene Druck- und Temperaturgefälle in der Atmosphäre durch eine polytrope Zustandsgleichung wiederzugeben. Nach den obigen Überlegungen muß dazu $n < 1$ sein. Die Rechnung liefert im einzelnen

$$\begin{aligned} \left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{1-n}{n}} - 1 &= \frac{1-n}{n} \frac{\varrho_0}{p_0} gH, \\ \frac{T}{T_0} - 1 &= \frac{1-n}{n} \frac{\varrho_0}{p_0} gH. \end{aligned} \tag{67}$$

Die Temperatur nimmt also tatsächlich linear zu, wie es (ungefähr) den neueren Vorstellungen entspricht. Die Atmosphäre ist wieder (solange wir von der atomaren Struktur absehen) unbegrenzt, erst für $H \to \infty$ geht $p \to 0$ (und damit $T \to \infty$). Soll einer Temperaturzunahme um den Faktor 10 eine Druckabnahme um den Faktor $10^{12}$ entsprechen, so muß nach (64) der Polytropenexponent zu $\frac{1}{13}$ angenommen und in (66) eingesetzt werden. Das dürfte dann die dem augenblicklichen Stand am besten entsprechende für große Höhen gültige barometrische Höhenformel sein.

## *§ 8. Die Abhängigkeit der kalorischen Zustandsgrößen vom Druck und vom Volumen*

Aus den Darlegungen des § 3 folgt sofort, daß *die innere Energie eines idealen Gases vom Volumen unabhängig ist*:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0\,; \tag{1}$$

denn selbstverständlich ist die Summe der Bewegungsenergien der Moleküle unabhängig von deren räumlicher Verteilung. Außerdem wurde für den temperaturunabhängigen Teil der inneren Energie ($U_0$) festgesetzt, daß in ihm keine Beträge an potentieller Energie enthalten sind, die durch Wechselwir-

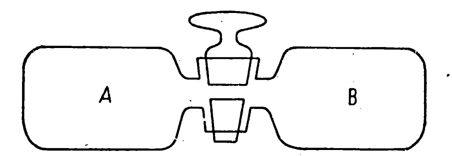



Abb. 19. GAY-LUSSACscher Versuch

kung zwischen den Molekülen verändert werden können. Auch $U_0$ kann also nicht durch Volumenänderung verändert werden. Man nennt diesen Satz das zweite GAY-LUSSACsche Gesetz. Dieses wichtige Ergebnis läßt sich durch folgendes Experiment nachprüfen: In einem Behälter $A$, der durch eine poröse Wand mit dem Behälter $B$ verbunden ist (siehe *Abbildung 19*), befinde sich ein Mol eines „idealen“ Gases, während der Behälter $B$ vor Beginn des Versuchs vollkommen evakuiert ist. Nun werden die Moleküle des in $A$ befindlichen Gases durch die poröse Wand hindurch in den Behälter $B$ gelangen. Diesen Versuch wollen wir vollkommen adiabatisch durchführen, was bedeutet, daß durch die Wand der Behälter weder Wärme von außen zufließen noch nach außen abfließen kann. In der Gleichung des ersten Hauptsatzes ist also

$$Q = 0. \tag{2}$$

Gleichzeitig ist durch die Versuchsbedingungen gewährleistet, daß bei der Expansion auch keine äußere Arbeit geleistet werden kann.

Demnach gilt auch

$$A = 0, \tag{3}$$

woraus folgt

$$\Delta U = 0. \tag{4}$$

Nun beobachtet man, daß bei Verwendung eines idealen Gases in diesem sogenannten GAY-LUSSACschen Versuch die Temperatur konstant bleibt. Allgemein gilt aber

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT. \tag{5}$$

Da $dV$ nicht gleich Null ist, kann diese Gleichung aber nur dann in Einklang mit dem Ergebnis unseres Versuchs sein, wenn

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0. \tag{6}$$

Sind nämlich $dT$ und $dU$ gleich Null, dann kann das erste Glied nur verschwinden, wenn (8.6) erfüllt ist. Beziehen wir uns auf ein Mol, so ist $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$ gleich der spezifischen Wärme $c_v$; die Volumenabhängigkeit der inneren Energie $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$, die wir bei realen Gasen beobachten, bei denen also im GAY-LUSSACschen Versuch die Temperatur nicht konstant bleibt, bezeichnen wir als *Binnendruck* $\pi$. Dann lautet das vollständige Differential der inneren Energie

$$du = c_v dT + \pi dv. \tag{7}$$

Beim GAY-LUSSAC-Versuch ist $du = 0$ und $dv > 0$. Gefragt ist nach der Temperaturänderung $dT$, also nach

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u = -\frac{\pi}{c_v}. \tag{8}$$

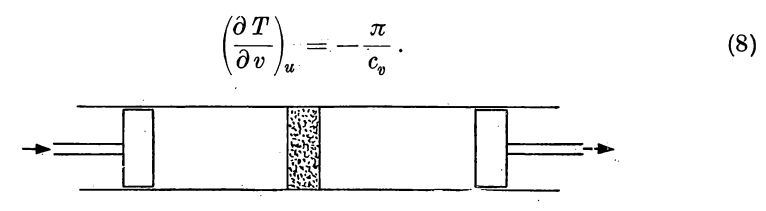


Abb. 20. Drossel-Versuch (JOULE-THOMSON)

Da $c_v$ immer von Null verschieden ist, bedeutet das Ergebnis des GAY-LUSSAC-Versuches beim idealen Gas auch

$$\pi = 0. \tag{9}$$

Sehr verwandte Verhältnisse finden wir bei dem Versuch von JOULE und THOMSON (Lord KELVIN), dem sogenannten Drosselversuch. Wie *Abbildung 20* zeigt, befindet sich in einem zylindrischen Rohr ein poröser Stopfen. Von links

wird durch einen Kolben Gas vom Druck $p_1$ durch den Stopfen hindurchgedrückt. Das aus dem Stopfen austretende Gas drückt rechts einen Kolben unter konstantem Druck $p_2$ nach außen. Da $p_1 > p_2$ sein muß, ergibt sich, daß sich das Volumen des Gases bei dem Versuch vergrößert. Beziehen wir uns auf ein Mol, so wird aus einem Volumen $v_1$ ein größeres Volumen $v_2$. Auch dieser Versuch wird adiabatisch durchgeführt. Bei dem Versuch tritt ein Gesamtarbeitsbetrag auf, wenn die Produkte $p_1 v_1$ und $p_2 v_2$ verschieden sind. Allgemein gilt also

$$A = p_1 v_1 - p_2 v_2. \tag{10}$$

Da wegen der adiabatischen Durchführung $Q = 0$, gilt nach dem ersten Hauptsatz

$$\Delta u = A = p_1 v_1 - p_2 v_2 = u_2 - u_1, \tag{11}$$

also auch

$$u_1 + p_1 v_1 = u_2 + p_2 v_2. \tag{12}$$

Auf Grund der Definition der Enthalpie $h$:

$$h = u + pv \tag{13}$$

gilt also für den JOULE-THOMSON-Versuch:

$$\Delta h = 0. \tag{14}$$

Man nennt ihn deshalb auch den „isenthalpischen Drosselverzicht". Allgemein gilt für $dh$

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \cdot dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \cdot dp. \tag{15}$$

$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p$ ist gleich der spezifischen Wärme $c_p$; die Druckabhängigkeit der Enthalpie $\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T$ bezeichnet man gelegentlich als „isothermen Drosseleffekt" $\varepsilon$. Dann lautet das vollständige Differential der Enthalpie

$$dh = c_p dT + \varepsilon dp. \tag{16}$$

Beim JOULE-THOMSON-Versuch ist $dh = 0$ und $dp < 0$, gefragt ist nach der Temperaturänderung $dT$, also nach

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = -\frac{\varepsilon}{c_p}. \tag{17}$$

Der experimentelle Befund liefert beim idealen Gas keine Temperaturänderung, also $dT = 0$. Da $c_p$ immer von Null verschieden ist, ergibt sich beim idealen Gas

$$\varepsilon = 0. \tag{18}$$

*Die Enthalpie idealer Gase hängt nicht vom Druck ab.* Das hätten wir allerdings schon aus dem Ergebnis des GAY-LUSSAC-Versuches schließen können; denn beim idealen Gas ist $u = u(T)$ und $pv = RT$, also wegen $h = u + pv$ auch $h = h(T)$.

Interessanter sind die Ergebnisse beider Versuche bei realen Gasen. Bei einer isothermen Expansion muß Arbeit gegen die zwischenmolekularen Anziehungskräfte geleistet werden. Das bedeutet: die innere Energie nimmt zu. Wird, wie beim GAY-LUSSAC-Versuch, die innere Energie konstant gehalten, so muß die zur Leistung der inneren Expansionsarbeit erforderliche Energie der Eigenenergie der Gasmoleküle entnommen werden, es tritt also eine Temperaturabnahme ein. Um quantitative Angaben zu erhalten, müßte man den GAY-LUSSAC-Versuch sehr genau durchführen, das ist aber aus experimentellen Gründen schwer möglich, jedoch erfreulicherweise auch nicht nötig. Wie später genauer gezeigt werden wird, liefert der zweite Hauptsatz eine Beziehung zwischen der Volumenabhängigkeit der inneren Energie und der thermischen Zustandsgleichung, die für beliebige Stoffe gültig ist. Sie soll hier schon verwendet werden, der Beweis wird später nachgeholt. Es ist

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \tag{19}$$

oder, durch die Koeffizienten ausgedrückt,

$$\pi = p(T\beta - 1). \tag{20}$$

Für das ideale Gas ergibt sich daraus sofort $\left(\text{wegen } \beta = \frac{1}{T}\right) \pi = 0$, der GAY-LUSSAC-Versuch hätte also gar nicht angestellt zu werden brauchen; oder anders formuliert, der experimentelle Befund $\pi = 0$ beim idealen Gas ist eine Bestätigung der Formel (8.20) und damit letzten Endes des zweiten Hauptsatzes.

Für die Druckabhängigkeit der Enthalpie gibt es eine entsprechende Formel

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \tag{21}$$

oder

$$\varepsilon = v(1 - T\alpha). \tag{22}$$

Übrigens läßt sich (8.21) auch ohne Bezugnahme auf den zweiten Hauptsatz direkt aus (8.19) herleiten. (Der Leser möge das zur Übung durchführen.) Für das ideale Gas liest man aus (8.22) sofort mit $\alpha = \frac{1}{T}$ die Beziehung $\varepsilon = 0$ ab.

Wenden wir nun (8.19) auf die VAN DER WAALSsche Gleichung an. Aus

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \tag{23}$$

und

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v - b} \tag{24}$$

ergibt sich

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2}\,. \tag{25}$$

Mit wachsendem Volumen nimmt also die innere Energie zu, und beim GAY-LUSSAC-Versuch tritt stets eine Temperaturabnahme ein. Verantwortlich für die Volumenabhängigkeit von $U$ sind danach nur die zwischenmolekularen Kräfte, nicht das Eigenvolumen der Moleküle, wie wir uns schon oben anschaulich klargemacht hatten. Die Bezeichnung „Binnendruck" für $\pi = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$ erscheint danach gerechtfertigt.

Bemerkenswert ist, daß bei der WOHLschen und bei der EUCKENschen Zustandsgleichung bei kleinen Volumina, also hohen Drücken, der Binnendruck sein Vorzeichen wechselt. Dann überwiegen die abstoßenden gegenüber den anziehenden Kräften, und die innere Energie nimmt bei isothermer Expansion ab.

Zur Bestimmung des JOULE-THOMSON-Koeffizienten

$$\delta = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h \tag{26}$$

und des isothermen Drosseleffektes $\varepsilon$ gehen wir am besten von der Virialgleichung aus.

Wir erhalten

$$\varepsilon = B - T B' \quad \text{und} \quad \delta = \frac{T B' - B}{c_p}\,. \tag{27}$$

Verwenden wir das VAN DER WAALSsche Virial, so wird

$$\delta = \frac{1}{c_p}\left(\frac{2a}{RT} - b\right). \tag{28}$$

Bei hohen Temperaturen ist also $\delta$ negativ, dann tritt beim JOULE-THOMSON-Effekt eine Erwärmung auf; bei tiefen Temperaturen ist $\delta$ positiv, da kühlt sich das Gas beim JOULE-THOMSON-Effekt ab. Dazwischen gibt es eine Temperatur, bei der $\delta$ gerade Null ist, bei der also keine Temperaturänderung eintritt, diese *Inversionstemperatur* $T_{i_0}$ ist

$$T_{i_0} = \frac{2a}{Rb}\,. \tag{29}$$

Sie ist gleich der doppelten BOYLEtemperatur, also rund gleich der 5fachen kritischen Temperatur. Die Lage der Inversionstemperatur ist von großer praktischer Bedeutung, da die Abkühlung beim JOULE-THOMSON-Effekt in

der LINDEmaschine zur Gasverflüssigung verwendet wird. Dabei wird ein isotherm komprimiertes Gas adiabatisch entspannt und im kontinuierlichen Gegenstrom an dem abzukühlenden Gas entlang wieder zur Kompression geleitet. Allmählich sinkt die Temperatur so tief, daß sich schließlich das Gas nach der Entspannung verflüssigt. Das Verfahren ist um so wirksamer, je größer der JOULE-THOMSON-Koeffizient ist. Bei 15° C (und geringen Drücken) ist

$$\delta_{CO_2} = + 1{,}19 \frac{\text{Grad}}{\text{Atm}},$$

$$\delta_{O_2} = + 0{,}32,$$

$$\delta_{H_2} = - 0{,}026.$$

Isenthalpisch bei Zimmertemperatur entspannter Wasserstoff erwärmt sich also, seine Inversionstemperatur liegt tiefer als Zimmertemperatur (bei 220° K). Um Wasserstoff nach dem LINDEverfahren zu verflüssigen, muß man ihn mit flüssiger Luft vorkühlen. Beim Helium liegt die Inversionstemperatur noch tiefer (43° K), es muß mit flüssigem Wasserstoff vorgekühlt werden.

Nun wurde bisher die Druckabhängigkeit des JOULE-THOMSON-Effektes außer acht gelassen. Das lag daran, daß wir von der nur bei kleinen Drücken gültigen Virialgleichung ausgingen. Bei höheren Drücken sinkt der JOULE-THOMSON-Koeffizient, und die Inversionstemperatur wird kleiner; die Bedingungen für die Gasverflüssigung werden also ungünstiger. Die prinzipiellen Verhältnisse können wir aus der vollständigen VAN DER WAALSschen Gleichung ablesen. Wir wollen uns dazu auf die Untersuchung der Druckabhängigkeit der Inversionstemperatur beschränken. Wir brauchen also die Gleichung $\delta = 0$ oder wegen (21)

$$v = T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \tag{30}$$

Da wir $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ nicht direkt bestimmen können, ersetzen wir es durch

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T} \tag{31}$$

und erhalten

$$v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0. \tag{32}$$

Dies gibt

$$\frac{T}{T_{i_0}} = \left(1 - \frac{b}{v}\right)^2; \tag{33}$$

$T_{i_0}$ ist dabei nach (29) einzusetzen. Daraus ist schon ersichtlich, daß $T$ mit abnehmendem Volumen, also wachsendem Druck kleiner wird. Die genaue Druck-

abhängigkeit erhalten wir, wenn wir mit der VAN DER WAALSschen Gleichung $v$ aus (33) eliminieren. Das ergibt nach einiger Rechnung

$$p = \frac{3\,a}{b^2}\left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{i_0}}}\right)\left(\sqrt{\frac{T}{T_{i_0}}} - \frac{1}{3}\right). \tag{34}$$

Tragen wir $p$ gegen $T$ in einem Diagramm auf, so erhalten wir die Inversionskurve (siehe *Abbildung 21*). Nur in dem inneren Gebiet erfolgt Ab-

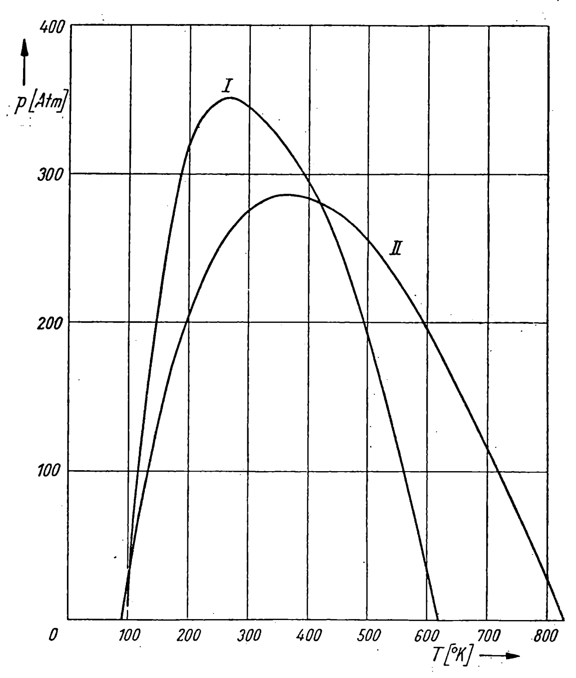



Abb. 21. Inversionskurven von Stickstoff I: experimentell II: nach Gl. (8,34)

kühlung. Man sieht, daß es zu jedem Druck zwei Inversionstemperaturen gibt, die mit wachsendem Druck immer mehr zusammenrücken. Oberhalb eines bestimmten Druckes gibt es überhaupt keine Abkühlung mehr.

Die bisherigen Überlegungen bezogen sich alle auf den *differentiellen* JOULE-THOMSON-*Effekt*, dabei erfolgte streng genommen nur eine differentiell kleine Druckabnahme bei der Expansion. Bei den praktischen Anwendungen liegt aber immer eine endliche, meist sogar beträchtliche Druckabnahme vor. (Integraler JOULE-THOMSON-Effekt.) Geht man von einem Gas mit der Temperatur $T_1$ und dem Druck $p_1$ aus und entspannt isenthalpisch bis $p_2$, so erhält man die Endtemperatur $T_2$ aus der Gleichung

$$h(T_2, p_2) = h(T_1, p_1). \tag{35}$$

$T_2$ läßt sich bestimmen, sobald die genaue kalorische Zustandsgleichung des betreffenden Gases bekannt ist. $T_2$ hängt jetzt von den *drei* Parametern $T_1$, $p_1$ und $p_2$ ab.

Wir wollen uns noch kurz überlegen, wie die innere Energie *kondensierter Stoffe* vom Volumen abhängt. Dazu gehen wir von (8.20) aus, ersetzen aber $\beta$ nach (5.16) durch $\alpha$ und $\chi$ (diese beiden Koeffizienten sind im allgemeinen leichter zugänglich):

$$\pi = \frac{1}{\chi}\,(T\alpha - p\chi)\,. \tag{35}$$

Setzen wir noch $\frac{1}{T} = \alpha_{id}$ und $\frac{1}{p} = \chi_{id}$ (das sind die Werte der Koeffizienten für ideale Gase), so erhalten wir

$$\pi = \frac{1}{\chi}\left(\frac{\alpha}{\alpha_{id}} - \frac{\chi}{\chi_{id}}\right). \tag{36}$$

Wir haben früher gesehen, daß für kondensierte Stoffe $\alpha/\alpha_{id}$ in der Größenordnung $\frac{1}{10^2}$, dagegen $\chi/\chi_{id}$ in der Größenordnung $\frac{1}{10^6}$ liegt. Damit können wir das zweite Glied in der Klammer vernachlässigen und erhalten

$$\pi \approx p\,\frac{\alpha/\alpha_{id}}{\chi/\chi_{id}} = T\,\frac{\alpha}{\chi}\,. \tag{37}$$

Das ist normalerweise sehr groß (Größenordnung $10^4$) und fast immer positiv. Bei isothermer Kompression nimmt also z.B. die innere Energie von Wasser ab, obwohl Kompressionsarbeit geleistet wird; es muß also dabei mehr Energie in Form von Wärme nach außen abgeführt werden, als in Form von Arbeit zugeführt wird. Wir wollen noch das Verhältnis von $|\,dQ\,|$ und $dA$ bei mäßigen Drücken bestimmen. Es ist ja

$$dA = -\,p\,dv\,,$$

$$dQ = du - dA = (\pi + p)\,dv\,. \tag{38}$$

Daraus folgt mit (35)

$$\frac{|\,dQ\,|}{dA} = \frac{\alpha/\alpha_{id}}{\chi/\chi_{id}}\,. \tag{39}$$

Das ist nach den obigen Abschätzungen etwa $10^4$. Es wird also bei isothermer Kompression rund zehntausendmal mehr Wärme nach außen abgegeben als Arbeit zugeführt wird (bei idealen Gasen war dagegen $|\,dQ\,| = dA$).

Unsere Beziehungen (8.20) und (8.22) gestatten es uns auch, Aussagen über die Volumen- und Druckabhängigkeit der spezifischen Wärmen zu machen.

Aus (8.7) und (8.15) folgt zunächst mit dem SCHWARZschen Satz

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T &= \left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_v, \\ \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T &= \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p. \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

Setzen wir (8.19) und (8.21) ein, so ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial c_v}{\partial V}\right)_T &= T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = T\left(\frac{\partial (p\beta)}{\partial T}\right)_v, \\ \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T &= -T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = -T\left(\frac{\partial (v\alpha)}{\partial T}\right)_p. \end{aligned}\right\} \tag{41}$$

Auch die Volumen- und Druckabhängigkeiten der spezifischen Wärmen sind durch die thermische Zustandsgleichung festgelegt. Für ideale Gase ergibt sich natürlich wieder Unabhängigkeit von $p$ und $v$. Aber auch die VAN DER WAALSsche Gleichung führt zu $\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = 0$, wie man sofort nachrechnet. Das steht im Gegensatz zur Erfahrung, nach der $c_v$ bei realen Gasen mit wachsendem Druck zunimmt. Hierin liegt ein weiterer schwerer grundsätzlicher Mangel der VAN DER WAALSschen Gleichung (neben dem falschen kritischen Koeffizienten). Man überzeugt sich sofort, daß dieser Mangel in der BERTHELOTschen Zustandsgleichung und im CALLENDARschen Virial vermieden ist. Es darf eben $\pi$ nicht von $T$ unabhängig sein, wie bei der VAN DER WAALSschen Gleichung. Bei ihr würde das vollständige Differential von $u$ wie folgt lauten:

$$du = c_v(T)\,dT + \frac{a}{v^2}\,dv, \tag{42}$$

und die kalorische Zustandsgleichung:

$$u = u_0 + \int_{T_0}^{T} c_v(T)\,dT + \left(\frac{a}{v_0} - \frac{a}{v}\right). \tag{43}$$

Für die Druckabhängigkeit von $c_p$ gehen wir wieder von der Virialgleichung aus:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T\,\frac{d^2 B}{d T^2}. \tag{44}$$

Mit dem VAN DER WAALSschen Virial gibt das

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = \frac{2a}{R T^2}. \tag{45}$$

Hieraus folgt

$$c_p = c_{p0}(T) + \frac{2a}{RT^2}(p - p_0). \tag{46}$$

Dabei ist $c_{p0}$ die beim Druck $p_0$ (meist 1 atm) gemessene spezifische Wärme. $c_p$ nimmt also mit wachsendem Druck zu. Mit wachsender Temperatur wird die Druckzunahme immer geringer. Wegen des letzten Gliedes nimmt $c_p$ in Abhängigkeit von der Temperatur bei endlichen Drücken zunächst ab, geht durch ein Minimum und wächst dann wieder an.

Zur Bestimmung der Differenz der spezifischen Wärmen differenzieren wir die Definitionsgleichung der Enthalpie nach $T$ bei konstantem $p$

$$c_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p; \tag{47}$$

$u$ ist eine Funktion von $T$ und $v$, wobei $v$ über die thermische Zustandsgleichung von $T$ und $p$ abhängt. Es ist also

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \tag{48}$$

Zusammengefaßt ergibt das

$$c_p = c_v + (\pi + p)\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \tag{49}$$

$\pi$ können wir aber nach (8.19) wieder durch thermische Größen ausdrücken. Damit wird

$$c_p - c_v = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \tag{50}$$

oder mit (5.2) und (5.16)

$$c_p - c_v = T v \frac{\alpha^2}{\chi}, \tag{51}$$

Damit ist die Differenz der spezifischen Wärmen vollständig auf die thermischen Koeffizienten zurückgeführt. Für ideale Gase ergibt sich natürlich wieder $c_p - c_v = R$, für das reale Gas in der Näherung der Virialgleichung erhält man

$$c_p - c_v = R + 2\frac{dB}{dT}p \tag{52}$$

oder mit dem VAN DER WAALSschen Virial

$$c_p - c_v = R + \frac{2a}{RT^2}p. \tag{52}$$

Bei kondensierten Stoffen ist $c_p - c_v$ viel kleiner (der Leser schätze ab, um welchen Faktor). Bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt geht $\alpha$ gegen Null, $v$ und $\chi$ nähern sich endlichen Grenzwerten, $c_p - c_v$ geht also mindestens wie $T^3$ gegen Null.

## *§ 9. Die spezifische Wärme der Gase*

Nach Gleichung (3.15) ist die innere Energie eines „idealen" Gases, dessen Moleküle Wärmeenergie nur durch Vermehrung der kinetischen Energie der translatorischen Bewegung aufnehmen können

$$u = u_0 + \frac{3}{2} R T. \tag{1}$$

Demnach ist in diesem Fall

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v = \frac{3}{2} R. \tag{2}$$

Für $c_p$ ergibt sich also

$$c_p = c_v + R = \frac{5}{2} R. \tag{3}$$

(9.2) und (9.3) auch für einige Gase genau erfüllt, und zwar gelten (9.2) und (9.3) streng für einatomige Gase im idealen Grenzzustand. Einatomige Gase sind die Edelgase und zahlreiche Metalldämpfe. Bei den mehratomigen Gasen, wie $H_2$, $N_2$ usw., finden wir erheblich höhere Werte für die spezifische Wärme. Das bedeutet, daß die Moleküle dieser Gase Wärmeenergie außer in Form der kinetischen Energie der translatorischen Bewegung noch in anderen Bewegungsformen aufnehmen können. Hierfür kommen in erster Linie die Energie innerer molekularer Schwingungen und die Rotationsenergie des Moleküls in Betracht. Für das Verständnis dieser Zusammenhänge ist der Begriff des Freiheitsgrades einer Bewegung wichtig. Bekanntlich kann man jede geradlinige Bewegung durch den Raum zerlegen in ihre drei Komponenten in den drei Richtungen des Raumes. Beträgt die Geschwindigkeit des Körpers $w$ und sind die Komponenten dieser Geschwindigkeit in den Richtungen $x$, $y$ und $z$, $w_x$, $w_y$ und $w_z$, so ergibt sich nach dem Lehrsatz des PYTHAGORAS (siehe *Abbildung 22*)

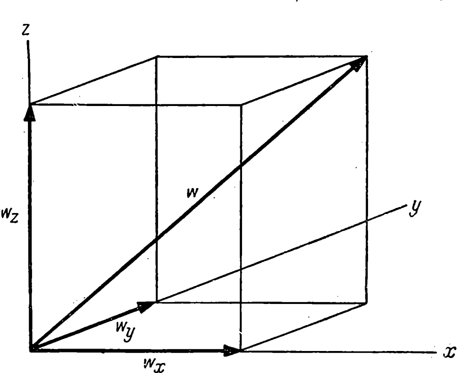



Abb. 22. Zusammensetzung einer Geschwindigkeit aus drei aufeinander senkrecht stehenden Komponenten

$$w^2 = w_x^2 + w_y^2 + w_z^2. \tag{4}$$

Den Ausdrücken $w_x^2$, $w_y^2$ und $w_z^2$ entsprechen Beträge an kinetischer Energie

$$E_x = \frac{m w_x^2}{2}; \quad E_y = \frac{m w_y^2}{2}; \quad E_z = \frac{m w_z^2}{2}. \tag{5}$$

Die Translationsenergie aller Moleküle setzt sich also aus entsprechenden Teilbeträgen zusammen:

$$E = \frac{m w_x^2}{2} + \frac{m w_y^2}{2} + \frac{m w_z^2}{2}. \tag{6}$$

Man nennt nun jeden quadratischen Summanden im Energieausdruck „*Freiheitsgrad*" und kann also nach (9.6) der Translationsbewegung drei Freiheitsgrade zuordnen. (Diese Definition des Begriffs „Freiheitsgrad" fällt nicht immer mit denjenigen der Mechanik zusammen. Dort hat ein System soviel Freiheitgrade, wie man Bestimmungsstücke braucht, um seine Lage festzulegen, also z.B. ein Massenpunkt 3, ein starrer Körper 6.) Da bei der Bewegung der Moleküle keine Richtung des Raumes bevorzugt ist, sind die drei Teilbeträge, aus denen sich die Gesamtenergie der translatorischen Bewegung zusammensetzt, im Mittel gleich. Im Mittel bedeutet dabei, über alle Teilchen in einem bestimmten Augenblick gemittelt (Scharmittel) oder über die verschiedenen Geschwindigkeiten eines Teilchens während eines längeren Zeitraumes gemittelt (Zeitmittel). Bei stationären Zuständen sind beide Mittelwerte gleich. Da für die Gesamtenergie der translatorischen Bewegung eines Mols gilt:

$$e = \frac{3}{2} R T, \tag{7}$$

so entfällt davon auf jeden Freiheitsgrad der Betrag

$$e_x = e_y = e_z = \frac{R T}{2}. \tag{8}$$

Setzt man

$$k = \frac{R}{N_L} \tag{9}$$

($k$ = BOLTZMANNsche Konstante), so folgt daraus für die durchschnittliche Energie pro Teilchen und Freiheitsgrad:

$$E = \frac{k T}{2}. \tag{10}$$

Nun besteht die gesamte innere Energie eines idealen Gases nicht nur aus Translationsenergie, die Moleküle können auch Rotations- und Schwingungsenergie aufnehmen. Auch diese Energieformen lassen sich als quadratische Ausdrücke in Lage- und Geschwindigkeitskoordinaten darstellen, wir können also auch den Rotationen und Schwingungen eine bestimmte Anzahl von Freiheitsgraden zuordnen. Die Verteilung der Gesamtenergie auf die einzelnen Freiheitsgrade

regelt der ganz allgemein gültige *Gleichverteilungssatz*. Er besagt, daß in einem Gas im thermischen Gleichgewicht auf jeden Freiheitsgrad jedes Teilchens im Mittel dieselbe Energie entfällt, nämlich $\frac{1}{2}\,k\,T$, wie schon bei der Translationsbewegung. Der Gleichverteilungssatz enthält genau genommen zwei Aussagen, nämlich

a) daß sich innerhalb eines Moleküls die Energie auf alle Freiheitsgrade im Mittel gleichmäßig verteilt und

b) daß sich die mittleren Energien zweier verschiedener Moleküle in einer Gasmischung wie die Anzahlen ihrer Freiheitsgrade verhalten. Die komplizierter gebauten Moleküle mit vielen Freiheitsgraden besitzen demzufolge auch eine größere mittlere Energie.

Wir wollen nun die Verhältnisse bei den Rotationen und Schwingungen im einzelnen behandeln.

Wenn zwei Moleküle zusammenstoßen, so kann die Energie des Stoßes nicht nur in Form von kinetischer Translationsenergie, sondern auch in Form von kinetischer Rotationsenergie aufgenommen werden. (Beispiel: Billardkugel mit Effet, durch seitlichen Stoß hervorgerufen.) Rotationsenergie wird also ebenso durch Molekülstoß übertragen und muß zur inneren Energie des Systems beitragen. Hier zeigt sich also eine uns zunächst noch unverständliche Gesetzmäßigkeit: Einzelne Atome sind nicht fähig, durch thermischen Stoß Rotationsenergie aufzunehmen. Ebenso können gestreckte Moleküle keine Rotationen um ihre Achse durchführen. Die Erklärung dafür kann erst die Quantentheorie liefern. – Bei einem beliebigen, nicht gestreckten (also mindestens 3atomigen) Molekül ist die Rotationsenergie

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2}\,I_x\,\omega_x^2 + \frac{1}{2}\,I_y\,\omega_y^2 + \frac{1}{2}\,I_z\,\omega_z^2. \tag{11}$$

Darin bedeuten $\omega_x$, $\omega_y$ und $\omega_z$ die Komponenten des Vektors der Winkelgeschwindigkeit und $I_x$, $I_y$ und $I_z$ die drei Hauptträgheitsmomente. Da wir wieder drei quadratische Summanden haben, sind in diesem Fall, also der Rotationsbewegung, drei Freiheitsgrade zuzuordnen. – Bei gestreckten (zwei- oder mehratomigen) Molekülen fällt in (9.11) einer der Summanden weg. Die Zahl der Rotationsfreiheitsgrade ist $r = 2$. Bei den einatomigen Stoffen schließlich, bei denen überhaupt keine Rotationsenergie auftritt, ist $r = 0$. Das bedeutet, daß beim Helium $c_v = \frac{3}{2}\,R$ ist, beim $H_2$ und $CO_2$ ist $c_v = \frac{5}{2}\,R$ und beim $H_2O$ ist $c_v = \frac{6}{2}\,R$, sofern immer nur der Beitrag der Translation und Rotation zur spezifischen Wärme betrachtet wird.

Die Moleküle besitzen aber noch eine weitere Möglichkeit zur Energieaufnahme.

Betrachten wir z.B. ein zweiatomiges Molekül, so können die beiden Atome des Moleküls gegeneinander schwingen. Einfachstes Bild: Zwei Kugeln, die

durch eine Feder verbunden sind. Ein solches Gebilde enthält in jedem Augenblick Energie in zwei Formen: 1. potentielle Energie, 2. kinetische Energie. Bei einer Schwingung verwandelt sich in jedem Augenblick potentielle Energie in kinetische und umgekehrt. Die kinetische Energie ist maximal, wenn die potentielle Energie Null ist. Dann ist die Feder ohne Spannung. Die kinetische Energie ist Null – in den Wendepunkten der Bewegung –, wenn die potentielle ihr Maximum erreicht: Federspannung maximal.

Formelmäßig erhält man für die gesamte Schwingungsenergie in jedem Augenblick

$$E_s = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 + \frac{1}{2} D x^2. \tag{12}$$

Darin bedeutet $m$ die schwingende Masse (die größenordnungsmäßig gleich der Masse des Moleküls ist), $x$ die Entfernung aus der Ruhelage, $\dot{x}$ die Geschwindigkeit des einen schwingenden Molekülteils gegen das übrige Molekül, $D$ die „Direktionskraft", d.h. den Proportionalitätsfaktor zwischen Kraft und Auslenkung aus der Ruhelage. Der erste Summand ist die kinetische, der zweite die potentielle Energie der Schwingung. Die gesamte Schwingungsenergie pendelt dauernd zwischen beiden Energieformen hin und her. Jede Einzelschwingung hat also zwei Freiheitsgrade. Demnach haben wir zu erwarten, daß bei zweiatomigen schwingungsfähigen Molekülen die spezifische Wärme um den Betrag $R$ größer ist als oben angegeben.

Die zweiatomigen Moleküle besitzen genau *eine* Schwingungsmöglichkeit. Bei mehratomigen Molekülen ist es dagegen nicht immer ganz einfach, die Gesamtzahl der Einzelschwingungen im Molekül anschaulich zu bestimmen. So kann beispielsweise das gewinkelte $H_2O$-Molekül 3 Schwingungen ausführen, es besitzt also 6 Schwingungsfreiheitsgrade; das gestreckte $CO_2$-Molekül dagegen kann 4 Schwingungen ausführen und besitzt damit 8 Schwingungsfreiheitsgrade. Anschaulich können wir uns die 3 Schwingungen beim $H_2O$ als zwei Dehnungsschwingungen und eine Knickschwingung vorstellen. Beim $CO_2$ dagegen ist die Knickschwingung doppelt zu zählen, da sie sich in zwei unabhängige Einzelschwingungen zerlegen läßt, von denen eine in der Papierebene erfolgt (siehe *Abbildung 23*), die andere aber senkrecht zur Papierebene. Sind noch mehr Atome im Molekül vorhanden, so ist es meist nicht mehr möglich, auf Grund der Anschauung die Gesamtzahl der Einzelschwingungen anzugeben. Sie läßt sich aber auf Grund einer allgemeinen Überlegung finden. Denken wir uns die $n$ Atome eines Moleküls noch vollkommen ungebunden. Dann besitzt jedes drei (Translations-) Freiheitsgrade, alle zusammen also $3\,n$ Freiheitsgrade. (Hier ist das Wort Freiheitsgrade im Sinne der Mechanik genommen.) In einem Molekül vereint, in dem die Teilchen beliebig gegeneinander schwingen können, und das als Ganzes Rotations- und Translationsbewegungen ausführen kann, haben die Teilchen *im Kleinen* dieselbe Freiheit wie vorher, als sie noch ungebunden waren. Also muß auch die Gesamtzahl der (mechanischen) Freiheitsgrade die gleiche sein, nämlich $6\,n$. Unter diesen $3\,n$ Freiheitsgraden sind 3 der Trans-

lation und $r$ der Rotation. Es bleiben also an Schwingungsmöglichkeiten $s$ insgesamt

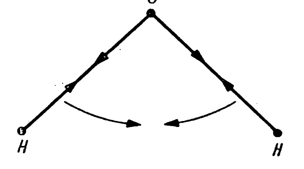
$$s = 3\,n - 3 - r. \tag{13}$$

Diese tragen $2\,s$ zu den Freiheitsgraden $f$ des Gleichverteilungssatzes bei. Insgesamt erhalten wir also

$$f = 3 + r + 2\,s = 6\,n - 3 - r. \tag{14}$$

Für gewinkelte Moleküle mit $r = 3$ vereinfacht sich das zu

$$f = 6\,(n - 1). \tag{15}$$



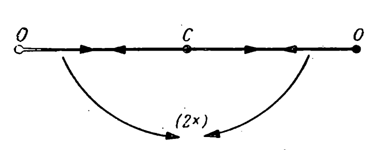




Abb. 23. Innermolekulare Schwingungsmöglichkeiten

Mit dem aus obigen Formeln zu bestimmenden $f$ erhalten wir für ideale Gase $\left(\text{mit } R \approx 2\,\frac{\text{cal}}{\text{Grad Mol}}\right)$

$$c_v = \frac{f}{2}\,R \approx f\,\frac{\text{cal}}{\text{Grad Mol}}$$

$$c_p = \frac{f+2}{2}\,R \approx (f+2)\,\frac{\text{cal}}{\text{Grad Mol}} \tag{16}$$

und

$$u = u_0 + \frac{f}{2}\,R(T - T_0),$$

$$h = h_0 + \frac{f+2}{2}\,R(T - T_0). \tag{17}$$

Für das (dimensionslose) Verhältnis $\varkappa$ der spezifischen Wärmen ergibt sich

$$\varkappa = \frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{2}{f}. \tag{18}$$

Der kleinste Wert, den $f$ annehmen kann, ist 3 (einatomige Gase). Im übrigen kann $f$ bei wachsendem $n$ beliebig groß werden; (bei vielatomigen Molekülen kann man wegen (13) etwa $f \approx 6\,n$ setzen). $\varkappa$ liegt also zwischen den Grenzen

$$1 < \varkappa < 1{,}67. \tag{19}$$

In der folgenden Tabelle sind nochmals für die einfachsten Fälle die möglichen Werte von $f$ und der übrigen Größen zusammengestellt:

| Molekülform | Beispiel | $f_{tr}$ | $f_{rot} = r$ | $f_s = 2s$ | $c_v$ | $c_p$ | $\varkappa$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| o | He | 3 | 0 | 0 | 3 | 5 | 1,67 |
| o–o | $H_2$ | 3 | 2 | $2 \cdot 1$ | 7 | 9 | 1,29 |
| o/\o (gewinkelt, o oben) | $H_2O$ | 3 | 3 | $2 \cdot 3$ | 12 | 14 | 1,17 |
| o–o–o | $CO_2$ | 3 | 2 | $2 \cdot 4$ | 13 | 15 | 1,15 |

Der Vergleich der gemessenen spezifischen Wärmen mit den nach (9.16) berechneten zeigt nun aber leider in den meisten Fällen keine Übereinstimmung. Von den einatomigen Stoffen abgesehen, (bei denen (9.16) zu richtigen Werten führt) erweisen sich die theoretisch berechneten Werte stets als zu groß. Die Erklärung für diese eigenartige Abweichung liefert die Quantentheorie. Sie führt zu einer Einschränkung des Gleichverteilungssatzes. Während dieser ja eine im Mittel gleichmäßige Verteilung der gesamten inneren Energie über alle Freiheitsgrade fordert, kann der Energieaustausch nicht in beliebig kleinen Teilbeträgen erfolgen. Für jede Energieform existiert eine bestimmte kleinste Mindestenergie, die nicht unterschritten werden kann. Damit ist es nicht mehr möglich, daß sich eine vorgegebene Energiemenge gleichmäßig über die $f$ Freiheitsgrade verteilt. (Man denke daran, daß man wohl einen Topf Milch gleichmäßig auf 6 kleine Töpfchen verteilen kann, nicht aber mehr 16 Holzkugeln.) Man kann sich vorstellen, daß jeder Freiheitsgrad im Mittel nur mit so viel *Energiequanten* aufgefüllt wird, daß die nächste den nach dem Gleichverteilungssatz zulässigen Wert gerade überschreiten würde. Dabei ist von einer gelegentlich vorhandenen „Nullpunktsenergie" abgesehen worden. Jeder Freiheitsgrad ist also im allgemeinen unterbesetzt, es ist eine geringere Energiezufuhr notwendig, als früher berechnet, um etwa die Temperatur um 1 Grad zu steigern, d.h., die spezifische Wärme wird geringer. Man erkennt aber auch, daß mit wachsender Temperatur der Energiedefekt jedes Freiheitsgrades, verglichen mit der Gesamtenergie, die auf ihn entfällt, immer geringer wird. Die Energiequantelung macht sich immer weniger bemerkbar (einen Topf voll feinen Sandes kann man praktisch beliebig genau auf 6 kleine Töpfchen verteilen), und die spezifische Wärme nähert sich als Grenzwert dem Wert an, der nach (9.16) zu berechnen ist. Die spezifische Wärme hängt also von der Temperatur ab und nimmt mit wachsender Temperatur (im allgemeinen) zu.

Am übersichtlichsten und auch praktisch am wichtigsten sind die Verhältnisse bei der *Schwingungsenergie*. Sie kann nur in Energiequanten von mindestens der Größe $h\nu$ übertragen werden. Darin sind $h$ das PLANCKsche *Wirkungsquantum*, die für die Quantentheorie charakteristische, universelle Naturkonstante

$$h = 6{,}63 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec} \tag{20}$$

und $\nu$ die Eigenfrequenz des Oszillators. Aus der Mechanik ergibt sich für einen harmonischen Schwinger

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{D}{m}} \tag{21}$$

($D$ und $m$ wurden schon bei (9.12) eingeführt).

Proportional der Eigenfrequenz $\nu$ ist die *charakteristische Schwingungstemperatur* $\Theta_s$:

$$\Theta_s = \frac{h\nu}{k}. \tag{22}$$

Abgesehen von einer Nullpunktsenergie $\left(\frac{1}{2}\, h\nu\right)$ kann ein Schwinger also nur die Energien $nh\nu$ besitzen, worin $n = 0, 1, 2, \ldots$ usw. sein kann. Je nach der

augenblicklichen Temperatur sind sämtliche Schwingungsfreiheitsgrade aller Teilchen mit mehr oder weniger viel Quanten besetzt. Die mittleren Besetzungszahlen bei jeder Temperatur liefert der BOLTZMANNsche $e$-Satz. Sie sollen hier nicht abgeleitet werden. Die Rechnung ergibt für die molare Energie $u_s$, die auf eine Einzelschwingung fällt:

$$u_s = R\,\Theta_s \left[\frac{1}{e^{\Theta_s/T} - 1} + \frac{1}{2}\right]. \qquad (23)$$

Für $T \to \infty$ strebt $u_s$ gegen $RT$, wie es dem Gleichverteilungssatz entspricht, für $T \to 0$ wird $u_s = \frac{R\Theta_s}{2}$, es bleibt also nur die Nullpunktsenergie. Differenzieren wir (9.23) nach $T$, so erhalten wir die spezifische Schwingungswärme

$$c_s = R\,\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}. \qquad (24)$$

Dabei wurde noch zur Abkürzung $\frac{\Theta_s}{T} = x$ gesetzt. Die Grenzwerte (die hier nicht ganz einfach zu erkennen sind), ergeben sich zu $c_s = R$ für $T \to \infty$ (Gleichverteilungssatz) und $c_s = 0$ für $T \to 0$. Der Abfall von $c_s$ zum absoluten Nullpunkt erfolgt exponentiell nach

$$c_s = R\left(\frac{\Theta_s}{T}\right)^2 \cdot e^{-\frac{\Theta_s}{T}} \quad \text{für} \quad T \ll \Theta_s. \qquad (25)$$

(Das ist später wichtig beim Vergleich mit der spezifischen Wärme der Festkörper.) Zwischen diesen Grenzwerten steigt $c_s$ mit wachsendem $T$ monoton an. Für alle möglichen Schwingungen, die sich nur in der Eigenfrequenz $\nu$, also in $\Theta_s$ unterscheiden, ist der Temperaturverlauf von $c_s$ ähnlich; wenn man $c_s$ nicht gegen $T$, sondern gegen $T/\Theta_s$ $\left(\text{also } \frac{1}{x}\right)$ aufträgt, fallen sogar alle Kurven zusammen. Eine ungefähre Vorstellung von der Größe der Schwingungswärme bei einer bestimmten Temperatur gewinnt man, wenn man sich merkt, daß bei der charakteristischen Temperatur die Schwingungswärme etwa 90% ihres klassischen Grenzwertes erreicht hat (man sagt auch, daß die Schwingungen zu 90% „angeregt" sind), und daß bei $^1/_6$ der charakteristischen Temperatur erst etwa 10% des klassischen Grenzwertes $\left(\text{also etwa } 0{,}2\ \frac{\text{cal}}{\text{Grad Mol}}\right)$ erreicht sind. (Vergleiche auch die Tabelle Seite 277). Zwischen $\Theta_s/6$ und $\Theta_s$ liegt also das Hauptanstiegsgebiet von $c_s$. In der folgenden kleinen Tabelle sind einige Beispiele für charakteristische Temperaturen angeführt:

| | $J_2$ | $Cl_2$ | $O_2$ | HCl | $H_2$ | $CO_2$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Theta_s$ (°K) | 307 | 796 | 2240 | 4150 | 5980 | 960 (2 ×) | 2290 |
| | | | | | | 2000 | 5250 |
| | | | | | | 3380 | 5400 |

Man entnimmt daraus, daß man bei Zimmertemperaturen für $J_2$ schon fast den klassischen Grenzwert setzen kann, daß die Schwingungen im $Cl_2$ etwa zur Hälfte angeregt sind und daß man bei $O_2$, HCl und vor allem $H_2$ bei der Bestimmung von $c_v$ die Schwingungen ganz außer acht lassen kann. Den hohen Wert von $\Theta_s$ bei Wasserstoff, also die hohe Eigenfrequenz, kann man sich aus (9.21) daran klar machen, daß ja bei $H_2$ wegen der festen Bindung $D$ besonders groß und daß andererseits $m$ besonders klein ist. Man sieht hieran, wie man aus der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme Schlüsse auf den Molekülbau ziehen kann und umgekehrt. Bei mehratomigen Molekülen mit mehreren Schwingungsmöglichkeiten gibt es auch mehrere Eigenfrequenzen (die allerdings zum Teil zusammenfallen können) und damit mehrere charakteristische Temperaturen. Jedes $\Theta_s$ liefert nach (9.24) einen Beitrag zur Schwingungswärme, so daß sich die gesamte Schwingungswärme zu

$$c_s = R \sum_{i=1}^{s} \frac{x_i^2 e^{x_i}}{(e^{x_i} - 1)^2} \tag{26}$$

ergibt, wobei $s$ nach (9.13) gleich $3\,n - 3 - r$ ist.

Beim $H_2O$ sind alle drei Eigenfrequenzen verschieden (die niedrigste gehört der Knickschwingung zu), beim $CO_2$ ist die Knickschwingung entartet, das zugehörige $\Theta_s$ kommt also zweimal vor. Überschläglich sieht man, daß beim $CO_2$ (bei Zimmertemperatur) nur die Knickschwingung zu $c_s$ beiträgt, und diese ist etwa zu 50% angeregt; wir erhalten also $c_s \approx 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot R \approx 2$ (statt 8 bei Temperaturen über 4000°).

Bei den anderen Möglichkeiten der molekularen Energieaufnahme können wir uns wesentlich kürzer fassen. Auch die *Rotationsenergie* kann nur gequantelt aufgenommen werden. Das kleinste Energiequant beträgt z.B. bei gestreckten Molekülen $\frac{h^2}{8\pi^2 I}$, worin $I$ das Trägheitsmoment um eine Querachse ist. Dem ist wieder eine *charakteristische Rotationstemperatur*

$$\Theta_{\text{rot}} = \frac{h^2}{8\,\pi^2 k I} \tag{27}$$

zuzuordnen. Die genauere Durchrechnung zeigt, daß etwa bei Temperaturen, die in der Größenordnung von $\Theta_{\text{rot}}$ liegen, die Rotationswärme ihren klassischen Grenzwert erreicht hat. Nun liegen bei den meisten Molekülen die $\Theta_{\text{rot}}$-Werte in der Gegend von 1 °K, den höchsten Wert hat Wasserstoff (wegen des kleinen Trägheitsmomentes) bei 85 °K. Auch bei gewinkelten Molekülen ist $\Theta_{\text{rot}}$ von derselben Größenordnung. Das bedeutet, daß von etwa 100 °K an, und erst recht bei Zimmertemperatur, die Rotationen der Moleküle voll angeregt sind. Wir brauchen uns also, wenn wir nicht gerade das Verhalten der Stoffe bei extrem tiefen Temperaturen studieren, um die Temperaturabhängigkeit der Rotationswärme nicht zu kümmern und können stets mit dem klassischen, nach dem Gleichverteilungssatz zu bestimmenden Grenzwert rechnen. – Eine Aus-

nahme machen nur die Rotationen um die Längsachse der gestreckten Moleküle und die Rotationen der einatomigen Stoffe. Bei diesen Rotationen wird das Trägheitsmoment ungeheuer klein. Nimmt man als mittlere Molekülabmessung $10^{-8}$ cm, als mittleren Kerndurchmesser $10^{-12}$ cm und als übliche charakteristische Rotationstemperatur 1 °K, so erhält man wegen $I \sim r^2$ für $\Theta_{\text{rot}}$ der bisher ausgeschlossenen Rotationen etwa $10^8$ °K, das sind schon Fixsterntemperaturen. Es ist also nicht zu verwundern, daß bei irdischen Temperaturen diese Rotationsfreiheitsgrade nicht in Erscheinung treten können. Die Translationsenergie ist nach der Quantentheorie nicht gequantelt, da diese Quantelung nur bei periodischen Bewegungsformen erfolgt. Die Translationswärme ist also temperaturunabhängig, und $c_v$ (und natürlich auch $c_p$) streben bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt dem Grenzwert $\frac{3}{2} R \approx 3 \frac{\text{cal}}{\text{Grad Mol}}$ zu. Genaugenommen sind die Verhältnisse noch etwas komplizierter:

a) Einmal gilt die Nichtperiodizität der Translationsbewegung nur bei unendlich großem Volumen. Nach der Wellenmechanik ist jedem Teilchen mit der Masse $m$ und der Geschwindigkeit $w$ eine (de Broglie-) Wellenlänge $\lambda$ nach

$$\lambda = \frac{h}{m w} \tag{28}$$

zugeordnet. Diese Wellen (und damit die zugehörigen Teilchen) können in einem abgeschlossenen Volumen $V$ nur als stehende Wellen existieren, andernfalls löschen sie sich gegenseitig durch Interferenz aus. Bei stehenden Wellen muß aber eine feste Beziehung zwischen $\lambda$ und den Abmessungen des Gefäßes bestehen, also nach (9.28) zwischen $w$ und $V$; mit anderen Worten, die kinetische Translationsenergie kann nur bestimmte diskrete Werte annehmen, sie ist gequantelt. Nehmen wir an, daß das vorgegebene Volumen ein Würfel mit der Kantenlänge $l = \sqrt[3]{V}$ ist, so ist der kleinste Betrag an Translationsenergie, der übertragen werden kann, gleich $\frac{h^2}{8\, m l^2}$, wenn $m$ die Masse der Gasmoleküle bedeutet. Vergleichen wir das mit der minimalen Rotationsenergie, so sehen wir, daß bei $l = 1$ cm bei der Translation die Mindestenergie etwa um den Faktor $10^{16}$ kleiner ist, d.h., bei etwa $10^{-15}$ °K ist die Translationsenergie von ihrem Minimalwert Null schon auf $3/2\ R$ angestiegen. Praktisch braucht dieser Effekt also *niemals* berücksichtigt zu werden, während es theoretisch von Wichtigkeit ist, wie wir später sehen, daß $c_v$ auch bei Gasen gegen Null strebt.

b) Die Gültigkeit der vorstehenden Überlegungen wird aber wieder aufgehoben durch die Tatsache, daß bei Gasmolekülen bei sehr tiefen Temperaturen die Statistik grundlegend abgeändert werden muß. (Statt der quantisierten *Boltzmann-Statistik*, auf der die bisherigen Formeln beruhen, muß jetzt nach der *Fermi-* bzw. *Bose-Statistik* gerechnet werden.) Das wirkt sich zwar nicht auf die Behandlung der Schwingungs- und Rotationsenergie, wohl aber auf die Behandlung der Translationsenergie aus, und zwar derart, daß der Abfall der

Translationswärme auf Null schon bei Temperaturen in der Größenordnung von etwa 1 °K eintritt. Das zu beobachten ist zwar nicht mehr völlig aussichtslos, bisher aber doch noch nicht geschehen, da die Abweichungen vom idealen Gaszustand, die bei diesen Temperaturen beträchtlich sind, den anderen Effekt weitgehend überdecken.

Schließlich muß noch auf eine letzte Form der Energieaufnahme eingegangen werden. Eine Energiezufuhr zu einem Gasmolekül kann auch dazu führen, daß die Elektronen in angeregte Zustände versetzt werden. Der dazu erforderliche Energieaufwand macht sich auch (in einem bestimmten Temperaturbereich) in einer Steigerung der spezifischen Wärme bemerkbar. Von wenigen Ausnahmen abgesehen (NO, die atomaren Halogene), liegt aber die zugehörige charakteristische Temperatur so hoch, daß wir fast immer von der *Elektronenanregung* absehen können.

Die vorstehenden Überlegungen gestatten eine vollständige theoretische Berechnung der Molwärme von Gasen. Genaugenommen müssen noch einige Verfeinerungen angebracht werden:

a) Rotationen und Schwingungen können sich gegenseitig beeinflussen.

b) Bei höheren Temperaturen sind die Schwingungen nicht mehr harmonisch.

c) Bei realen Gasen sind Korrekturen anzubringen, die sich nach § 8 aus der thermischen Zustandsgleichung ergeben.

Wenn wir von allen Feinheiten absehen, so können wir zusammenfassend über die spezifischen Wärmen der Gase sagen:

a) Translations- und Rotationswärmen sind temperaturunabhängig und können nach dem Gleichverteilungssatz bestimmt werden.

b) Von der Elektronenanregung kann abgesehen werden.

c) Die eigentliche Ursache für die Temperaturabhängigkeit von $c_v$ ist die allmähliche Anregung der Schwingungen. Sie ist rechnerisch vollkommen bestimmbar, wenn sämtliche $(3n - 3 - r)$ Eigenfrequenzen des Moleküls bekannt sind.

d) Höhere Drücke und Abweichungen vom idealen Gaszustand führen zu (auch temperaturabhängigen) Zusatzgliedern, die sich aus der thermischen Zustandsgleichung bestimmen lassen.

### *§ 10. Die spezifische Wärme von festen Stoffen*

In festen Stoffen sind die Atome bzw. die Moleküle in regelmäßigen Raumgittern angeordnet (Kristalle). Translation und Rotation der Moleküle sind wegen der räumlichen Festlegung ohne Zerstörung der Struktur nicht möglich. Die Moleküle können aber schwingen. Betrachten wir ein Raumgitter, dessen Gitterpunkte mit Atomen besetzt sind (Atomgitter), so ergibt sich, daß jedes Atom ein dreidimensionaler Oszillator ist; denn es kann in seinem Gitter

in allen drei Richtungen des Raumes schwingen. Es hat also 6 Freiheitsgrade. Pro Gramm-Atom beträgt also die spezifische Wärme:

$$c_v = \frac{6}{2} R. \tag{1}$$

$c_p$ liegt etwas höher. Die entsprechende Regel von DULONG und PETIT besagt, daß das Produkt aus spezifischer Wärme (je Gramm Substanz) und Atomgewicht etwa den Betrag $6{,}2 \frac{\text{cal}}{\text{Grad} \cdot \text{Mol}}$ besitzt. Dieser höhere Wert gilt besonders bei mittleren und höheren Temperaturen.

Die sogenannte KOPP-NEUMANNsche Regel besagt für Verbindungen in festem Zustand, daß die Molwärme gleich der Summe der oben definierten Atomwärmen ist. Man kann die KOPP-NEUMANNsche Regel, die nur angenähert gilt, in ihrer praktischen Gültigkeit erweitern, wenn man bei komplizierten Verbindungen Molwärmen für bestimmte Atomgruppen des Moleküls berechnet, z.B. bei organischen Verbindungen Molwärmen der Äthyl-Gruppe, der Phenyl-Gruppe, der Sulfon-Gruppe usw. Wenn die Werte für diese Gruppen-Molwärmen richtig gewählt werden, so bleibt die Gültigkeit der KOPP-NEUMANNschen Regel für ganze Klassen chemisch verwandter Verbindungen gut erfüllt.

Für die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen gilt bei vielen festen Stoffen das DEBYEsche Gesetz (empirisch)

$$c_v = \beta' T^3; \tag{2}$$

$\beta'$ hängt dabei noch von der Art des jeweiligen Festkörpers ab. Führen wir als Kenngröße die *charakteristische Grenz-Temperatur* $\Theta_g$ für jeden Festkörper ein, so wird

$$c_v = \beta \left(\frac{T}{\Theta_g}\right)^3 \tag{3}$$

mit stoffunabhängigem $\beta$. Im Bereich der Gültigkeit des $T^3$-Gesetzes wächst also die innere Energie nach

$$u = u_0 + \int_0^T c_v \, dT = u_0 + \frac{\beta \Theta_g}{4} \left(\frac{T}{\Theta_g}\right)^4 \tag{4}$$

an. Diese Zusammenhänge sind für eine Reihe von Stoffen in *Abbildung 24a und 24b* dargestellt.

Nehmen wir zu dem für tiefe Temperaturen gültigen $T^3$-Gesetz noch die (empirisch gesicherte) zweite *GRÜNEISENsche Regel*, die für tiefe Temperaturen Proportionalität zwischen dem Ausdehnungskoeffizienten $\alpha$ und $c_p$ feststellt, sowie die Gleichung (8.51), so können wir für Festkörper auch das Verhalten von $\alpha$, $c_p$ und $(c_p - c_v)$ bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt bestimmen. Die drei Proportionalitäten

$$c_v \sim T^3, \quad \alpha \sim c_p, \quad c_p - c_v \sim T \cdot \alpha^2 \tag{5}$$

sind nämlich nur dann miteinander verträglich, wenn wir setzen

$$c_p \sim T^3, \quad \alpha \sim T^3, \quad c_p - c_v \sim T^7. \tag{6}$$

Damit ist die Aussage nach Gleichung (8.52) wesentlich verschärft und präzisiert.

Durch empirische Gesetze (DULONG-PETIT; DEBYE) liegt also jetzt das Verhalten der spezifischen Wärme der Festkörper bei sehr hohen und sehr tiefen Temperaturen fest. Wie ist der Zwischenverlauf? Daß die gemessenen Atomwärmen $c_p$ bei höheren Temperaturen stets etwas größer als 6 sind, ist einmal der (zwar kleinen, aber doch merklichen) Differenz $(c_p - c_v)$ zuzuschreiben. Dann sind bei höheren Temperaturen, für die das DULONG-PETITsche Gesetz nur gilt, die Schwingungen nicht mehr harmonisch, also ist der Gleichver-

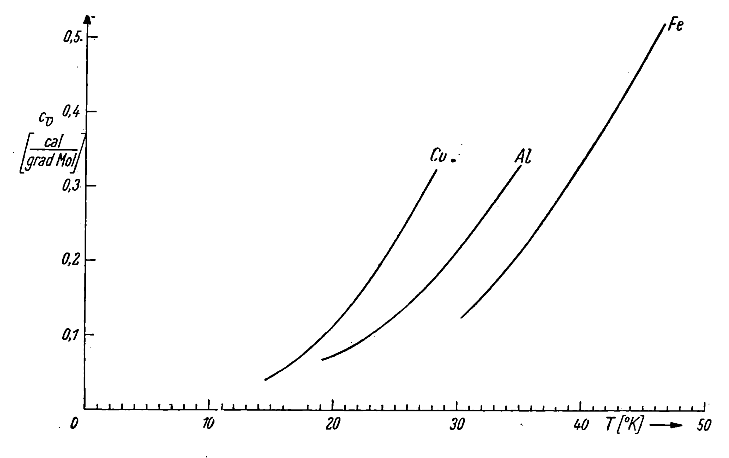



Abb. 24a. DEBYEsches $T^3$-Gesetz

teilungssatz nicht mehr voll anwendbar. Schließlich muß bei Metallen noch ein gewisser kleiner Einfluß der freien Elektronen auf die spezifische Wärme berücksichtigt werden, von dem später noch die Rede sein wird. – Bei tiefen Temperaturen „frieren" die Schwingungsfreiheitsgrade allmählich „ein", und es wäre naheliegend, für $c_v$ einfach das Dreifache des durch (9.24) festgelegten Wertes einzusetzen (bzw. allenfalls 3 Summanden nach der Art von (9.26) mit verschiedenen $\Theta_s$-Werten zu verwenden). Das erstere ist von Einstein versucht worden; bei nicht allzu tiefen Temperaturen erhält man auch eine befriedigende Wiedergabe der Temperaturabhängigkeit, die jedoch mit wachsender Annäherung an den absoluten Nullpunkt immer schlechter wird. Das ist nicht zu verwundern, da ja nach (9.25) die Einsteinfunktion exponentiell gegen Null abfällt, während sie es nach DEBYE mit $T^3$, also viel langsamer, tun sollte. Die Annahme einer einzigen Eigenfrequenz (oder von 3 Eigenfrequenzen) ist eben noch zu primitiv. Betrachten wir 1 Mol eines einatomigen Festkörpers, so haben

wir insgesamt $3\,N_L$ Einzelschwingungen vorliegen. Die können nach DEBYE alle verschieden sein und ein ganzes Frequenzintervall praktisch stetig umfassen. Ein Bild von den verschiedenen Frequenzen macht man sich am besten, wenn man nach ihrer Verteilungsfunktion fragt, d.h. nach der Zahl $dN$ aller $3\,N_L$ Schwingungen, deren Frequenz im Frequenzintervall zwischen $\nu$ und $\nu + d\nu$ liegen. Die Beantwortung dieser Frage erfordert an sich genaue Kenntnis des Kristallgitters des vorliegenden Festkörpers und der zwischenmolekularen Kräfte (und ist auch dann noch sehr schwierig). DEBYE gelangte durch ein vereinfachtes Verfahren zu einer ersten Näherung für diese Verteilungsfunktion, indem er den gesamten Festkörper als schwingendes Kontinuum betrachtete, also von seiner atomistischen Struktur vollkommen absah. Dann lassen sich nach den Gesetzen der Elastizitätstheorie die verschiedenen möglichen Eigenschwingungen nach Anzahl und Frequenz bestimmen. Die Rechnung soll hier nicht im einzelnen durchgeführt werden. Es ergibt sich, daß die Verteilungsfunktion die Form

$$\frac{dN}{3\,N_L} = \alpha' \nu^2 d\nu \qquad (7)$$

hat. Die Anzahl der Schwingungen in einem bestimmten Frequenzintervall wächst also quadratisch mit der Frequenz an ($\alpha'$ ist ein Proportionalitätsfaktor). Außerdem kann man sich überlegen, daß $\nu$ nicht beliebig klein und nicht beliebig groß sein kann. Jedem $\nu$ entspricht nach $\nu = \frac{c_s}{\lambda}$ ($c_s$ ist hier die Schallgeschwindigkeit) eine bestimmte Wellenlänge der stehenden Welle im Festkörper (als welche die Schwingungen angesehen werden können). Diese Wellenlänge ist nach oben begrenzt durch die Abmessungen des Festkörpers (z.B. ist bei einem in der Mitte eingespannten Stab $\lambda_{\mathrm{Max}}$ gleich der doppelten Stablänge), nach unten durch die mittleren Atomabstände (in diesem Gebiet hört ja sowieso die Kontinuumsvorstellung auf, sinnvoll zu sein). Dem $\lambda_{\mathrm{Max}}$ entspricht ein minimales $\nu$. Da aber wegen der Verteilungsfunktion (10.7) die kleinen $\nu$ nur in sehr geringer Anzahl vorkommen, so machen wir keinen merklichen Fehler, wenn wir $\nu_{\mathrm{Min}} = 0$ setzen. Dem minimalen $\lambda$ entspricht eine obere Grenzfrequenz $\nu_g$, die nach der DEBYEschen Verteilungsfunktion zugleich die häufigste Frequenz ist. Sie ist charakteristisch für jeden Festkörper. Wir wollen im folgenden wieder die cha-

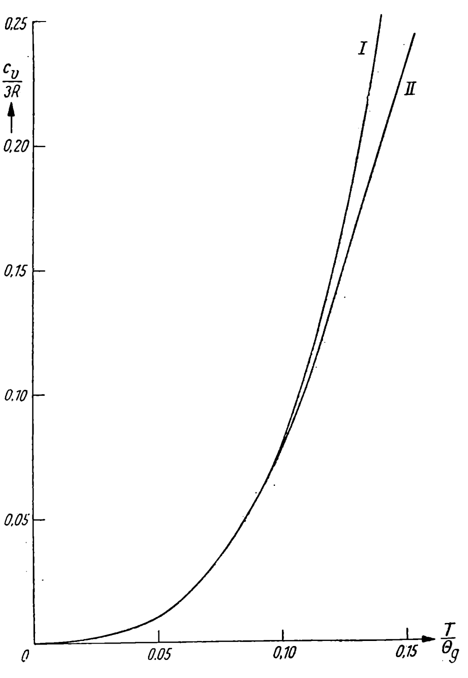


Abb. 24b. DEBYEsches $T^3$-Gesetz (II gibt den Verlauf nach 10.12 an)

rakteristische Temperatur $\Theta = \frac{h\nu}{K}$ einführen. Ihren Größtwert $\Theta_g = \frac{h\nu_g}{K}$, *die charakteristische Grenztemperatur*, haben wir schon weiter oben verwendet. Wir setzen auch wieder $x = \frac{\Theta}{T}$ und $x_g = \frac{\Theta_g}{T}$. $x$ ist also $\nu$ proportional. Wir können nun die Verteilungsfunktion auch in $x$ schreiben (mit einem anderen Proportionalitätsfaktor)

$$\frac{dN}{3\,N_L} = \alpha\, x^2 dx. \tag{8}$$

Integration über alle Schwingungen liefert

$$1 = \int \frac{dN}{3\,N_L} = \int\limits_0^{x_g} \alpha\, x^2 dx = \alpha\, \frac{x_g^3}{3}. \tag{9}$$

Daraus ergibt sich $\alpha$ zu $\frac{3}{x_g^3}$. – Jede einzelne Schwingung trägt im Mittel

$$\tilde{c}_s = k\, \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \tag{10}$$

zur spezifischen Wärme bei. Die gesamte spezifische Wärme $c_v$ erhalten wir, indem wir (10.10) über alle Schwingungen integrieren

$$c_v = \int\limits_0^{3N_L} \tilde{c}_s\, dN, \tag{11}$$

oder, wenn wir (10.8), (10.9) und (10.10) einsetzen,

$$c_v = 3\,R \cdot \frac{3}{x_g^3} \cdot \int\limits_0^{x_g} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}\, dx. \tag{12}$$

Das Integral läßt sich nur numerisch oder graphisch auswerten. Wir wollen die Grenzwerte für hohe und für niedrige Temperaturen untersuchen. Bei hohen Temperaturen ist $x_g$, also auch jedes $x$ im Integranden sehr klein, wir können dann $e^x$ im Zähler gleich 1 und $e^x - 1$ im Nenner gleich $x$ setzen. Dann liefert das Integral, nun nur noch über $x^2$ erstreckt, $\frac{x_g^3}{3}$, und wir erhalten den Dulong-Petitschen Grenzwert $3\,R$. Bei tiefen Temperaturen wird $x_g$ sehr groß; da der Integrand mit wachsendem $x$ stark gegen Null abnimmt, machen wir keinen großen Fehler, wenn wir als obere Grenze $\infty$ statt $x_g$ einsetzen. Dann wird das Integral, von $x_g$ unabhängig, eine reine Zahl

$$\int\limits_0^{\infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}\, dx = \frac{4}{15} \cdot \pi^4, \tag{13}$$

und wir erhalten das DEBYEsche $T^3$-Gesetz

$$c_v = \frac{12}{5}\pi^4 R\left(\frac{T}{\Theta_g}\right)^3 = 464{,}5\left(\frac{T}{\Theta_g}\right)^3 \frac{\text{cal}}{\text{Grad}\cdot\text{Mol}}. \tag{14}$$

Man kann jetzt auch durch Vergleich von (10.12) und (10.14) feststellen, bis zu welchen Temperaturen das $T^3$-Gesetz als Näherung berechtigt ist. Beispielsweise beträgt die Abweichung bei $T = \frac{\Theta_g}{10}$ etwa 3% vom wahren Wert oder $0{,}01\ \frac{\text{cal}}{\text{Mol}^\circ}$, dürfte also in den meisten Fällen zu vernachlässigen sein.

Um nun (10.12) und (10.14) wirklich anwenden zu können, brauchen wir $\Theta_g$, d.h. $\nu_g$. Wir können die ungefähre Größe von $\nu_g$ abschätzen, wenn wir

$$\nu_g = \frac{c_s}{\lambda_{\text{Min}}} \tag{15}$$

setzen. $c_s$ ist die Schallgeschwindigkeit in dem betreffenden Festkörper, und $\lambda_{\text{Min}}$ liegt in der Größenordnung des mittleren Teilchenabstandes. Setzen wir $\lambda_{\text{Min}} \approx 2\cdot 10^{-8}$ cm und $c_s \approx 2\cdot 10^5\ \frac{\text{cm}}{\text{s}}$, so erhalten wir $\nu_g = 10^{13}$ Hz oder $\Theta_g \approx 5\cdot 10^2$ °K.

Im folgenden sind für einige Stoffe die $\Theta_g$-Werte zusammengestellt:

| | $C_{\text{Diamant}}$ | Fe | Cu | Zn | Hg | Pb |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Theta_g$ °K | 1860 | 453 | 315 | 235 | 97 | 88 |

EINSTEIN und MADELUNG haben eine Formel angegeben, die $\nu_g$ auf die elastischen Eigenschaften des Festkörpers zurückführt. Bei Festkörpern mit kubisch flächenzentriertem Gitter ist

$$\nu_g = \frac{3\cdot 10^7}{\varrho^{1/6}\, M^{1/3}\, \chi^{1/2}}\ \text{Hz} \tag{16}$$

(abhängig von der Dichte $\varrho$, dem Molekulargewicht $M$ und der Kompressibilität $\chi$).

Man kann übrigens die EINSTEIN-MADELUNGsche Formel näherungsweise (mit 8 statt 3 im Zähler) aus (10.15) herleiten, indem man den mittleren Teilchenabstand aus dem Molvolumen berechnet

$$\lambda_{\text{Min}} = \sqrt[3]{\frac{v}{N_L}} = \sqrt[3]{\frac{M}{\varrho N_L}} \approx \frac{M^{1/3}\cdot\varrho^{-1/3}}{8\cdot 10^7}. \tag{17}$$

Die Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten und Gasen ergibt sich aus der allgemeinen Beziehung

$$c_s^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial\varrho}\right)_{\text{ad}} = \varkappa\left(\frac{\partial p}{\partial\varrho}\right)_T. \tag{18}$$

Der letzte Differentialquotient läßt sich nach der thermischen Zustandsgleichung durch $\chi$ und $\varrho$ ausdrücken

$$c_s^2 = \frac{\varkappa}{\varrho \chi}. \tag{19}$$

Bei Festkörpern gilt diese Formel nur näherungsweise, gibt aber einen ersten Anhalt, $\varkappa$ kann gleich 1 gesetzt werden. Setzt man dann (10.19) und (10.17) in (10.16) ein, so erhält man im wesentlichen die EINSTEIN-MADELUNGsche Formel. Bei der zahlenmäßigen Auswertung ist zu beachten, das $\chi$ in der Einheit $\frac{\text{cm}^2}{\text{dyn}}$ anzugeben ist und deshalb in der Größenordnung $10^{-12}$ liegt.

Sind die im Festkörper schwingenden Bausteine elektrisch geladen, so wird eine elektromagnetische Strahlung ausgesandt, deren Intensitätsmaximum bei $\nu_g$ liegt. Mit $\lambda = \frac{c_L}{\nu}$ ergibt sich die zugehörige Wellenlänge in der Größenordnung 30 $\mu$ im ultraroten Spektralbereich. Man kann also auch aus optischen Messungen $\nu_g$ bestimmen.

Mit Kenntnis von $\Theta_g$ läßt sich aus (10.12) für jede Temperatur $c_v$ bestimmen. Man braucht dazu das Integral in (10.12) in Abhängigkeit von $x_g$ (etwa in Form einer Tabelle oder einer Kurve). Einen ungefähren Anhalt bekommt man aus der Tatsache, daß bei der charakteristischen Grenztemperatur $c_v$ etwa 95% seines Maximalwertes erreicht hat, bei $^1/_{10}$ von $\Theta_g$ aber erst 10%. Folgende kleine Tabelle gestattet eine etwas genauere Abschätzung.

| $T/\Theta_g$ | $^1/_{20}$ | $^1/_{10}$ | $^1/_6$ | $^1/_4$ | $^1/_3$ | $^1/_2$ | 1 | 2 | 4 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{c_{\text{fest}}}{3R}$ | 0,01 | 0,1 | 0,3 | 0,5 | 0,7 | 0,8 | 0,95 | 0,99 | 1 |
| $\frac{c_s}{R}$ | 0 | 0,01 | 0,1 | 0,3 | 0,5 | 0,7 | 0,9 | 0,98 | 0,99 |

(Siehe auch die Tabelle im Anhang, S. 277)

Darin sind in der zweiten Spalte zum Vergleich die entsprechenden Werte nach der Einsteinfunktion angegeben, also die Schwingungswärmen der Gase.

Man erkennt deutlich, daß diese Werte immer kleiner sind als die darüberstehenden, nach der DEBYE-Funktion berechneten, und daß die Abweichung ihres Verhältnisses von 1 mit abnehmender Temperatur immer stärker wird.

Die DEBYEsche Verteilungsfunktion (10.7) ist nur eine grobe Näherung. Aus der Gittertheorie der Kristalle lassen sich in einfachen Fällen die wahren Verteilungsfunktionen bestimmen, die, zum Teil sogar beträchtlich, von (10.7) abweichen. Vor allem fällt die häufigste Frequenz nicht mehr mit der Grenzfrequenz zusammen, wenn auch die häufigste Frequenz oft dicht an der oberen Grenze liegt. Gelegentlich kommen auch mehrere Häufigkeitsmaxima vor. Gültig bleibt aber in jedem Falle das $T^3$-Gesetz bei tiefen Temperaturen, außerdem zeigt sich, daß die Temperaturabhängigkeit von $c_v$ verhältnismäßig

unempfindlich gegen eine Veränderung der Verteilungsfunktion ist. Aus diesem Grunde genügt es oft, $c_v$ nach (10.12) zu berechnen, wobei $\Theta$, so gewählt wird, daß die Übereinstimmung mit der Erfahrung möglichst gut wird.

Bei den Metallen tritt eine weitere Komplikation auf. Im Metallgitter sind freie *Elektronen* vorhanden; wir können annehmen, daß jedes Metallatom im Durchschnitt *ein* Elektron zum „Elektronengas" beiträgt. Nach dem Gleichverteilungssatz müßten diese Elektronen voll zur spezifischen Wärme beitragen, und zwar mit drei Translationsfreiheitsgraden, so daß wir also für $c_v$ den Wert 9 statt 6 bekämen. Tatsächlich ist das niemals beobachtet worden. Die Aufklärung für diese eigenartige Abweichung liefert wieder die Quantentheorie. Danach geht auch die Translationswärme bei tiefen Temperaturen gegen Null, wie schon früher erwähnt wurde (Seite 85). Bei der Translation der Atome und Moleküle findet dieser Abfall erst unterhalb 1 °K statt und ist praktisch nicht zu beobachten. Im Elektronengas aber erfolgt wegen der hohen Teilchenzahl pro Raumeinheit und der geringen Masse der Elektronen der Anstieg auf den klassischen Grenzwert $\frac{3}{2} R$ bei sehr hohen Temperaturen (etwa $10^5$ °K). Bei allen beim praktischen Arbeiten vorkommenden Temperaturen befinden wir uns im allerersten Anstiegsgebiet von $c_v$. Die genauere Durchführung der Theorie (auf die hier völlig verzichtet werden muß), zeigt, daß es für jedes Metall eine *charakteristische Elektronentemperatur* $\Theta_e$ gibt, die in der Größenordnung $10^4$ bis $10^5$ °K liegt, und daß bei Temperaturen, die klein dagegen sind, der Anstieg linear nach

$$c_e = \frac{16}{3} R \frac{T}{\Theta_e} \tag{20}$$

erfolgt. Wir können mit $\Theta_e \approx 3 \cdot 10^4$ für $c_e \approx \frac{T}{3000}$ setzen. Bei Zimmertemperatur tragen also die Elektronen nur mit etwa $0{,}1 \frac{\text{cal}}{\text{Grad} \cdot \text{Mol}}$ (statt 3) zur spezifischen Wärme bei. Danach müßte mit wachsender Temperatur $c_v$ langsam linear über den DULONG-PETITschen Grenzwert hinweg anwachsen. Nun kann man überhaupt nur $c_p$ messen, und das wächst tatsächlich langsam weiter an. Das ist jedoch nicht nur der Elektronenwärme zuzuschreiben, denn $c_p - c_v = T v \frac{\alpha^2}{\chi}$ wächst ja auch etwa linear mit $T$, und beide Effekte lassen sich, da sie klein sind, nicht immer einfach trennen. – Bei sehr tiefen Temperaturen müßte die linear anwachsende Elektronenwärme gegenüber der mit $T^3$ zunehmendem Gitterwärme überwiegen, das $T^3$-Gesetz also ungültig werden. Wir wollen abschätzen, bei welcher Temperatur beide Beträge gleich sind. Mit $c_e \approx \frac{T}{3000}$ und (10.14) wäre dies bei $\frac{\Theta_g}{100}^{3/2}$ °K der Fall. Das sind nach der Tabelle (Seite 91) im allgemeinen weniger als 10° K; soweit Messungen in diesem Gebiet durchführbar sind, wird die Abweichung vom $T^3$-Gesetz bestätigt.

Hinsichtlich der *Molwärmen der Flüssigkeiten* wollen wir uns mit einigen Hinweisen begnügen. Sie sind in vielen Fällen größer als die Molwärmen von Dampf und Festkörper. (Die Molwärme von Wasser beträgt $18 \frac{\text{cal}}{\text{Grad}\cdot\text{Mol}}$ und hängt zwischen 0° und 100° nur wenig von der Temperatur ab; Wasserdampf könnte nach der Tabelle S. 81 ein $c_p$ von maximal $14 \frac{\text{cal}}{\text{Grad}\cdot\text{Mol}}$ besitzen, tatsächlich ist bei 100° C und 1 atm $c_p = 8{,}8 \frac{\text{cal}}{\text{Grad}\cdot\text{Mol}}$, da die Schwingungen kaum angeregt sind; die Molwärme von Eis ist $9{,}1 \frac{\text{cal}}{\text{Grad}\cdot\text{Mol}}$.) Grundsätzlich läßt sich auch bei Flüssigkeiten die Molwärme aus $\frac{f}{2} R$ berechnen. (Zwischen $c_v$ und $c_p$ braucht bei diesen groben Überlegungen kein Unterschied gemacht zu werden.) Im einzelnen muß aber zweierlei beachtet werden. Die Translations- und Rotationsbewegung erfolgt nicht mehr völlig frei wie bei Gasen, sondern ist gehemmt. Diese Hemmung kann man formal so berücksichtigen, daß man neben der kinetischen auch eine potentielle Translations- und Rotationsenergie einführt, also beiden Bewegungsformen (bei gewinkelten Molekülen) je 6 Freiheitsgrade zuordnet. Die tatsächlichen Werte liegen zwar meist etwas darunter (und daran zeigt sich der formale Charakter der Überlegung), aber sie liegen meist über 3. Das führt schon zu einer Vergrößerung der Molwärme. Dazu kommt noch, daß die Moleküle vieler Flüssigkeiten *assoziiert* vorkommen. Im Wasser sind z. B. neben den $H_2O$-Molekülen unter anderen auch $(H_2O)_2$-, $(H_2O)_4$- und $(H_2O)_8$-Moleküle vorhanden. Mit wachsender Temperatur werden die höheren Assoziate zugunsten niederer abgebaut, sie dissoziieren. Dabei muß eine Dissoziationswärme von außen zugeführt werden. Da wir aber Dissoziationsreaktionen von Wasser nicht zur Kenntnis nehmen und immer so rechnen, als lägen im Wasser nur $H_2O$-Moleküle vor, so erscheint die Dissoziationswärme als zusätzlicher Anteil der spezifischen Wärme, sie wird also größer, als sie es nach der Zahl und Anregung der Freiheitsgrade sein würde. Das gilt auch für andere assoziierende Flüssigkeiten.

## *§ 11. Mischphasen*

Die Zustandsgleichung idealer Gase

$$pV = nRT \tag{1}$$

zeigt, daß die Beziehung zwischen den drei thermischen Zustandsgrößen $p$, $V$ und $T$ unabhängig von der Art des jeweiligen Gases ist. Sie hängt nur ab von der Gesamtzahl $N$ $(= n \cdot N_L)$ der im Volumen $V$ eingeschlossenen Teilchen; (11.1) kann man auch schreiben

$$pV = NkT \tag{2}$$

mit der BOLTZMANNkonstante $k = \frac{R}{N_L}$.

Da die Art des jeweiligen Moleküls keine Rolle spielt, so bleiben (11.2) und (11.1) auch gültig, wenn verschiedene Molekülarten in dem Gasraum $V$ vorhanden sind, d.h. wenn eine Mischung idealer Gase (kurz *ideale Gasmischung*) vorliegt. Nur ist dann

$$\begin{aligned} N &= N_1 + N_2 + \cdots = \Sigma N_i, \\ n &= n_1 + n_2 + \cdots = \Sigma n_i \end{aligned} \tag{3}$$

zu setzen. Die thermische Zustandsgleichung einer idealen Gasmischung lautet also

$$pV = \Sigma n_i \cdot RT. \tag{4}$$

Sehr häufig studiert man Zustandsänderungen, bei denen dauernd die Zusammensetzung der Mischung die gleiche bleibt, bei denen also keine chemische Reaktionen zwischen den Mischungskomponenten auftreten (z.B. Druck- und Temperaturänderungen der Luft). Dann genügt zur Kennzeichnung der Menge des Gases die Angabe der Gesamtmolzahl $n$ bzw. der Gesamtmasse $m$ des Gases. Bei einem reinen Gas besteht zwischen $m$ und $n$ die Beziehung

$$m = Mn \tag{5}$$

($M$: Molekulargewicht). In der Gasmischung tritt an Stelle von $M$ das *mittlere Molekulargewicht* $\bar{M}$. Es ist dadurch festgelegt, daß ja $m = \Sigma m_i$ und $n = \Sigma n_i$ sein muß:

$$\bar{M} = \frac{\Sigma m_i}{\Sigma n_i}. \tag{6}$$

Setzt man noch $m_i = M_i n_i$ und führt den *Molenbruch*

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \cdots} = \frac{n_i}{\Sigma n_i} \tag{7}$$

ein, so erhält man

$$\bar{M} = \Sigma x_i M_i. \tag{8}$$

Das mittlere Molekulargewicht einer Gasmischung ändert sich also mit der Zusammensetzung.

Die Gasmischung kann man sich auf zweierlei Weise hergestellt denken:

1. Die einzelnen Komponenten sollen vor der Mischung alle den gleichen Druck $p$ und die gleiche Temperatur $T$ besitzen, sie mögen nach ihren Molzahlen $n_1$, $n_2$ ... die Volumina $V_1$, $V_2$ ... einnehmen. Es gilt für jedes einzelne Gas

$$V_i = n_i \frac{RT}{p}. \tag{9}$$

Wird die Mischung isotherm und isobar durchgeführt, so gilt nach der Mischung (11.4). Daraus folgt

$$V = V_1 + V_2 + \dots = \Sigma V_i. \tag{10}$$

Der Zusammenhang zwischen einem *Partialvolumen* $V_i$ und dem Gesamtvolumen $V$ ergibt sich aus (11.4), (11.7) und (11.9) zu

$$V_i = x_i V. \tag{11}$$

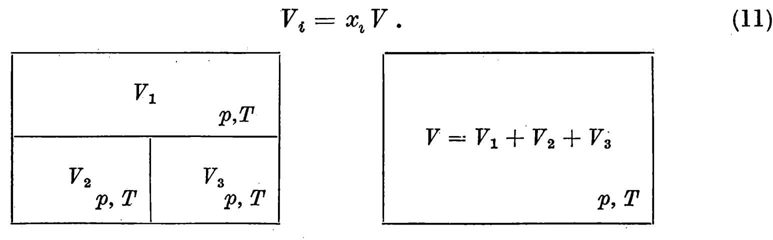



Abb. 25. $V = \Sigma V_i$

*Das Gesamtvolumen einer idealen Gasmischung ist gleich der Summe der Partialvolumina, wenn bei der Mischung p und T ungeändert bleiben (Abbildung 25).*

2. Die Gase besitzen vor der Mischung alle das gleiche Volumen $V$, die gleiche Temperatur $T$ und je nach ihren Molzahlen $n_1, n_2 \dots$, die Drucke $p_1, p_2 \dots$

Es gilt also

$$p_i = n_i \frac{RT}{V}. \tag{12}$$

Wird die Mischung isotherm derart durchgeführt, daß das Volumen $V$ der Mischung gleich dem Volumen jedes der reinen Gase bleibt (*Abbildung 26*), so gilt wegen (11.4) und (11.12)

$$p = p_1 + p_2 + p_3 \cdots = \Sigma p_i. \tag{13}$$

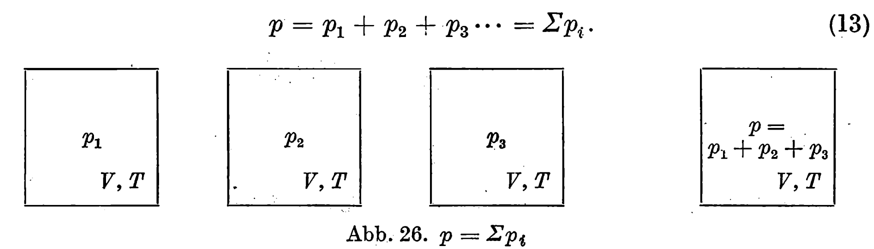



Abb. 26. $p = \Sigma p_i$

Der Zusammenhang zwischen dem Partialdruck $p_i$ und dem Gesamtdruck $p$ ergibt sich zu

$$p_i = x_i p. \tag{14}$$

*Der Gesamtdruck einer idealen Gasmischung ist gleich der Summe der Partialdrücke, wenn bei der Mischung V und T ungeändert bleiben* (DALTONsches Gesetz). (Der Partialdruck kann unter Umständen an der Gasmischung wahrgenommen werden, wenn man das Gas in eine semipermeable Hülle einschließen

kann, die nur für eine Gasart durchlässig ist. Der Druck $p_a$ des durchtrittsfähigen Gases im Außenraum ist dann gleich dem Partialdruck dieses Gases in der Gasmischung (*Abbildung 27*).)

Alle diese Gesetzmäßigkeiten gelten nur für ideale Gasmischungen. In realen Gasmischungen ist z.B. nicht mehr das Volumen gleich der Summe der Partialvolumina; ist dies doch der Fall (etwa bei einer Mischung nach Abbildung 27), so ändert sich entweder $p$ oder $T$ oder beide. – Auch bei der zweiten Art der Mischung gilt nicht mehr das DALTONsche Gesetz. Ist trotzdem $p = \Sigma p_i$, so muß sich die Temperatur ändern. Das DALTONsche Gesetz gibt also nur eine besondere Eigenschaft der idealen Gase wieder. Im allgemeinen ist es schwierig, die bei realen Gasmischungen auftretenden Abweichungen formelmäßig zu erfassen.

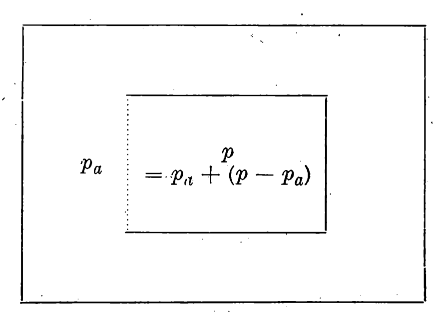



Abb. 27. Partialdruck

Es ist nun üblich geworden, der Gleichung (11.14) allgemeine Gültigkeit zuzuschreiben, unabhängig davon, ob es sich um ideale oder um reale Gasmischungen handelt. (11.14) hört damit auf, ein spezielles Naturgesetz zu sein und ist nur noch *Definition des Partialdruckes* $p_i$. Das bedeutet, daß bei realen Gasmischungen der nach Abbildung 29 zu messende Druck $p_a$ und auch der vor der isotherm-isochoren Mischung im reinen Gas herrschende Druck nicht mehr gleich dem nach (11.14) zu berechnenden Partialdruck $p_i$ ist.

Gleichung (11.9) können wir noch etwas anders schreiben, wenn wir statt $\frac{RT}{p}$ das *Molvolumen* $v_i$ der $i$-ten Komponente einführen. Dann ist

$$V_i = n_i v_i \tag{15}$$

und

$$V = \Sigma n_i v_i. \tag{16}$$

Das ist aber eine Komplikation der Schreibweise; denn die idealen Gase sind ja gerade dadurch ausgezeichnet, daß alle das gleiche Molvolumen besitzen; der Index an $v_i$ kann also wieder weggelassen werden.

Das gilt nicht mehr, wenn wir jetzt nach den kalorischen Zustandsgrößen idealer Gasmischungen fragen. Da die innere Energie bei idealen Gasen nicht vom Volumen abhängt, bringt, etwa bei Herstellung einer Mischung nach

Abbildung 25, jedes Gas seine partielle innere Energie $U_i$ ohne Änderung in die Gasmischung ein, und es gilt

$$U = U_1 + U_2 + \cdots = \Sigma U_i \tag{17}$$

bzw. bei Einführung der molaren inneren Energie $u_i$

$$U = \Sigma n_i u_i . \tag{18}$$

Das entspricht genau der Gleichung (11.16), nur ist jetzt $u_i$ im allgemeinen von Gas zu Gas verschieden. (Die Unabhängigkeit der inneren Energie eines reinen, idealen Gases vom Volumen ergibt sich nach der kinetischen Gastheorie aus der Annahme, daß die Gasmoleküle keine Kräfte aufeinander ausüben (I). Gilt nun (11.18), so bedeutet das, daß auch zwischen verschiedenen Teilchensorten keine Kräfte wirken (II). Streng logisch gesehen braucht also eine Mischung idealer Gase keine ideale Gasmischung zu sein. Praktisch kann man aber fast immer aus der Gültigkeit von (I) auch auf die Gültigkeit von II schließen.) Aus (11.16) und (11.18) folgt mit der Definitionsgleichung der Enthalpie

$$H = H_1 + H_2 + \cdots = \Sigma H_i \tag{19}$$

bzw.

$$H = \Sigma n_i h_i . \tag{20}$$

Bei realen Gasmischungen treten wieder (meist geringfügige) Abweichungen von (11.18) und (11.20) auf.

Zusammenfassend können wir also sagen, daß sich Volumen, innere Energie und Enthalpie in idealen Gasmischungen additiv (und in realen Gasmischungen annähernd additiv) verhalten. – Diese Überlegungen können auf beliebige gasförmige, flüssige oder feste Mischphasen ausgedehnt werden. Hierzu definieren wir den Begriff der *partiellen* molaren Größen:

Wenn $B$ irgendeine Eigenschaft der Mischung ist, die der Änderung der Molzahlen der Komponenten proportional ist, dann bezeichnen wir mit

$$b_i = \left(\frac{\partial B}{\partial n_i}\right)_{p,\,T,\,n_j} \tag{21}$$

die partielle molare Größe der Komponente $i$ der Mischung. Der Index $n_j$ am partiellen Differentialquotienten soll zum Ausdruck bringen, daß bei der Variation von $n_i$ um $dn_i$ die Molzahlen aller übrigen Komponenten konstant gehalten werden sollen. Gleichung (11.21) gilt z.B. für das partielle molare Volumen

$$v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p,\,T,\,n_j} . \tag{22}$$

Am recht anschaulichen Beispiel des Volumens kann man sich ohne weiteres klar machen, daß aus (11.22) folgt:

$$V = \Sigma n_i v_i . \tag{23}$$

Dieser Gleichung waren wir schon bei der Besprechung idealer Gasgemische begegnet. Dort konnten wir aber die $v_i$ gleich dem Molvolumen des reinen Stoffes und darüber hinaus bei allen Gasen (ideal) gleich setzen. Bei den hier betrachteten Mischungen hängt aber $v_i$ von der Zusammensetzung der Mischung ab, d.h. nicht von den einzelnen $n_i$, sondern ist von dem *Verhältnis* der Molzahlen aller Komponenten sowie deren Art einzeln in bestimmter Weise abhängig. Trotzdem können wir die Gleichung (11.23) so verstehen, daß in einer bestimmten gegebenen Mischung jede Komponente je Mol einen bestimmten Teil des Gesamtvolumens in Anspruch nimmt, eben das partielle molare Volumen $v_i$. Das tatsächlich insgesamt in Anspruch genommene Partialvolumen ist dann:

$$V_i = n_i v_i \tag{24}$$

und das gesamte Volumen ergibt sich nach (11.23).

Um das partielle molare Volumen $v_i$ zu bestimmen, müssen wir offensichtlich feststellen, um wieviel cm³ das Gesamtvolumen der Mischung zunimmt, wenn wir ein Mol der Komponente $i$ der Mischung zufügen, *ohne* deren Zusammensetzung dabei mehr als differentiell zu ändern. Im Prinzip könnten wir diese Bedingung erfüllen, wenn uns eine unendlich große Menge der Mischung zur Verfügung stände, da sich deren Zusammensetzung bei Zufügung eines Mols nicht ändert. Praktisch verfahren wir so, daß wir zu einer endlichen Menge der Mischung kleine Mengen $\Delta n_i$ Mole zufügen und die zugehörigen $\Delta V$ bestimmen. Tragen wir die Differenzquotienten

$$\frac{\Delta V}{\Delta n_i} \tag{25}$$

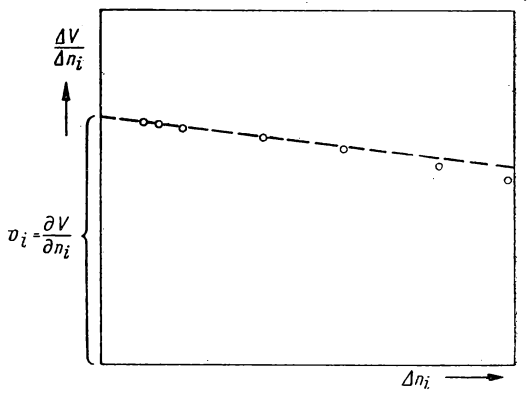



Abb. 28. Partielle molare Größe als Grenzwert eines Differenzenquotienten, zugleich praktische Methode zur Bestimmung

gegen $\Delta n_i$ auf (siehe *Abbildung 28*) und extrapolieren, so erhalten wir für $\Delta n_i \to 0$ das partielle molare Volumen als den Differentialquotienten

$$v_i = \lim_{\Delta n_i \to 0} \left(\frac{\Delta V}{\Delta n_i}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j} \tag{26}$$

in Übereinstimmung mit (11.22). Hierdurch ist bewiesen, daß (11.22) und (11.23) miteinander in Einklang sind. Dieser Zusammenhang gilt ganz allgemein, so daß, wenn (11.21) gilt, auch gilt:

$$B = \Sigma n_i b_i . \tag{27}$$

7*

Gleichung (11.21) können wir auch schreiben:

$$(dB)_{p,T,n_j} = b_i dn_i. \tag{28}$$

Variieren wir aber nicht nur $n_i$, sondern zugleich alle $n$ um differentiell kleine Beträge, so gilt auf Grund von (11.28)

$$(dB)_{p,T} = \Sigma b_i dn_i. \tag{29}$$

Andererseits erhalten wir aber durch Differentiation von (11.27)

$$(dB)_{p,T} = \Sigma n_i db_i + \Sigma b_i dn_i. \tag{30}$$

Diese beiden Gleichungen sind aber nur dann in Einklang, wenn:

$$\Sigma n_i db_i = 0 \quad (p, T = \text{const}). \tag{31}$$

Gleichung (11.31) nennt man die GIBBS-DUHEMsche Gleichung. Da der Molenbruch definiert ist durch:

$$x_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i}, \tag{32}$$

erhalten wir aus (11.31), indem wir durch $\Sigma n_i$ dividieren,

$$\Sigma x_i db_i = 0. \tag{33}$$

Aus der Definition der partiellen molaren Größen (11.21) erkennt man, daß sie sich bei Verdoppelung aller $n_i$ nicht ändern. Es ist daher zweckmäßig, wenn sie nach einer Größe differenziert werden, die ein Quotient verschiedener $n_i$ ist, z.B. nach dem Molenbruch. Wir können deshalb (11.33) auch noch nach $x_n$ differenzieren und erhalten die Gleichung:

$$\sum x_i \frac{db_i}{dx_n} = 0. \tag{34}$$

Für ein binäres System lautet sie:

$$x_1 \frac{db_1}{dx_1} + x_2 \frac{db_2}{dx_1} = 0. \tag{35}$$

Da in einem binären System gilt

$$x_2 = 1 - x_1, \tag{36}$$

folgt

$$x_1 \frac{db_1}{dx_1} + (1 - x_1) \frac{db_2}{dx_1} = 0. \tag{37}$$

Diese Gleichungen gelten für beliebige sogenannte extensive Größen $B$, wie $H$, $V$, die einfach von der Systemmenge abhängen, nicht aber für intensive Größen, wie $p$ und $T$.

Als *mittlere molare Größe* $b_m$ bezeichnen wir den Wert von $B$ für eine Mischungsmenge, in welcher $\Sigma n_i$ gerade den Wert 1 besitzt. Diese Menge ent-

hält also ein Mol Substanz ohne Rücksicht auf deren Art. Die Zahl aller Teilchen ist gleich $N_L$. Es gilt also

$$b_m = \frac{B}{\Sigma n_i}. \tag{38}$$

Das mittlere Molvolumen ist also

$$v_m = \frac{V}{\Sigma n_i}, \tag{39}$$

und wegen Gleichung (11.23) ergibt sich

$$v_m = \frac{\Sigma n_i v_i}{\Sigma n_i} = \Sigma x_i v_i. \tag{40}$$

Allgemein gilt

$$b_m = \Sigma x_i b_i \tag{41}$$

und für ein binäres System

$$b_m = x_1 b_1 + (1 - x_1)\, b_2. \tag{42}$$

Differenziert man $b_m$ nach $x_1$, so ergibt sich

$$\frac{d b_m}{d x_1} = x_1 \frac{d b_1}{d x_1} + b_1 + \frac{d b_2}{d x_1} - x_1 \frac{d b_2}{d x_1} - b_2 \tag{43}$$

oder

$$\frac{d b_m}{d x_1} = x_1 \frac{d b_1}{d x_1} + (1 - x_1) \frac{d b_2}{d x_1} + b_1 - b_2. \tag{44}$$

Da auf Grund der GIBBS-DUHEMschen Gleichung (11.37) die ersten beiden Glieder auf der rechten Seite von Gleichung (11.44) zusammen Null ergeben, folgt

$$\frac{d b_m}{d x_1} = b_1 - b_2. \tag{45}$$

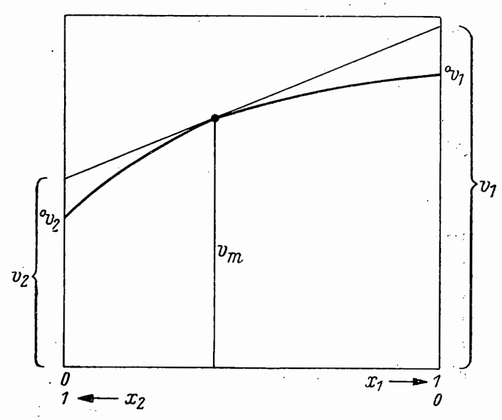



Abb. 29. Mittlere molare Größe und partielle molare Größen in einem binären System

Dieses Ergebnis eröffnet eine sehr einfache Möglichkeit zur graphischen Bestimmung von partiellen molaren Größen in binären Systemen. Trägt man nämlich, wie in *Abbildung 29* dargestellt ist, $b_m$ gegen den Molenbruch $x_1$ auf, so erhält man die partiellen molaren Größen $b_1$ und $b_2$ der beiden Komponenten für jedes Mischungsverhältnis einfach als die

Ordinatenabschnitte auf der linken und rechten Ordinate, die von der Tangente gebildet werden, die man in dem für die betreffende Mischung geltenden Punkt an die $b_m$-Kurve legt. Man übersieht sofort, daß nur dann die beiden Gleichungen (11.42) und (11.45) erfüllt sind, wenn diese Abschnitte tatsächlich gleich den partiellen molaren Größen sind. Dann ist nämlich die Neigung der Tangente gleich der Differenz von $b_1$ und $b_2$ und $b_m$ das sogenannte gewogene Mittel von $b_1$ und $b_2$, wie es Gleichung (11.42) verlangt.

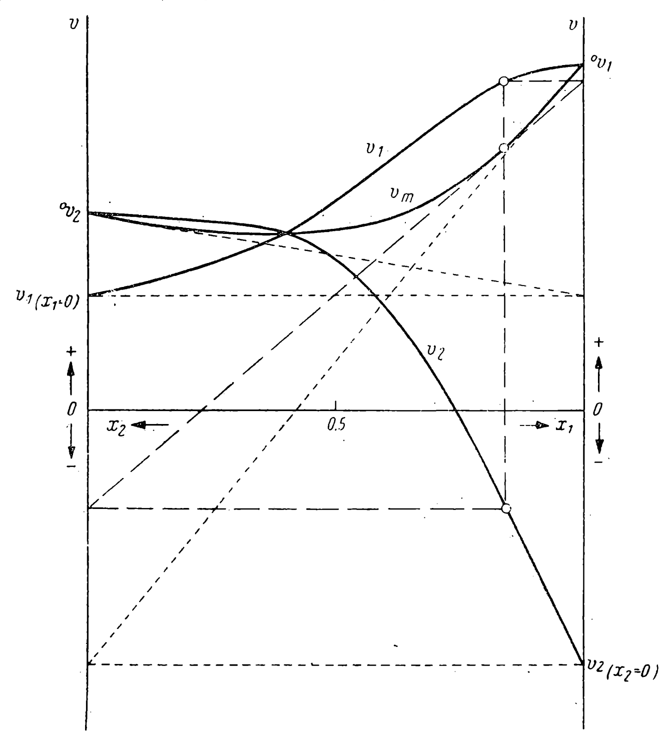



Abb. 30. Negative partielle molare Volumina bei Systemen mit starker Volumenkontraktion

*Abbildung 30* zeigt, daß partielle molare Größen auch negative Werte annehmen können. Tritt z.B. bei Herstellung einer Mischung eine starke Volumenkontraktion ein, so erhält man negative Ordinatenabschnitte. So paradox ein solcher Tatbestand gerade im Falle des Volumens erscheinen mag, so darf man hieraus doch nicht den fehlerhaften Schluß ziehen, den partiellen molaren Größen komme keine reale Bedeutung zu. Man findet diese falsche Ansicht oft durch die Behauptung ausgedrückt, die partiellen molaren Größen seien „nur reine Rechengrößen“. Ein negatives partielles molares Volumen bedeutet einfach, daß der betreffende Stoff der anderen Komponente nicht nur keinen Raum wegnimmt, sondern ihm zusätzlichen Raum zur Unterbringung

seiner Moleküle zur Verfügung stellt. Es muß also in solchen Mischungen Molekülkomplexe aus beiden Molekülarten geben, in welchen eine sehr dichte Packung besteht. Die Dichte der Packung kann man aus dem Raumgewinn direkt berechnen.

Wir können uns diese Verhältnisse auch noch durch folgende Überlegungen anschaulich machen. Bei jeder Substanz, auch bei Flüssigkeiten und festen Stoffen, können wir im Prinzip unterscheiden zwischen dem Raum, den die Moleküle selbst einnehmen, und dem „Zwischenraum" zwischen den Molekülen. Selbstverständlich gehört zu jedem Zustand eines Stoffes ein bestimmtes Verhältnis zwischen diesen beiden Räumen. Man kann dies auch so ausdrücken: Jedes Molekül beansprucht, je nach dem Zustand des Systems, durchschnittlich einen bestimmten Betrag an Zwischenraum. Wie groß der erforderliche Zwischenraum ist, hängt weitgehend von den zwischen den Molekülen wirksamen Kraftfeldern und von den thermischen Bewegungen der Moleküle ab. Wenn sich in einer Mischung infolge der andersartigen Kraftfelder zwischen verschiedenartigen Molekülen der „Zwischenraumbedarf" der Moleküle gegenüber dem reinen Stoff vergrößert, so ist $v_i$ größer als ${}^0v_i$. Wenn er sich sehr stark verkleinert, so daß sich sogar der Zwischenraumbedarf eines Moleküls der anderen Komponente dort verringert, wo das betreffende Molekül sich befindet, so wird $v_i$ nicht nur kleiner als ${}^0v_i$, sondern sogar negativ.

Bei der Herstellung von Mischungen treten meistens auch Wärmeeffekte auf, die unter dem Begriff der „Mischungswärme" zusammengefaßt werden. Wir können die Zusammenhänge leicht an Hand des Begriffes der partiellen molaren Enthalpie aufklären, denn Enthalpieänderungen sind ja ein Maß für isobar ausgetauschte Wärmemengen. Wir definieren entsprechend den eben dargelegten Prinzipien:

$$h_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p,\,T,\,n_j}. \tag{46}$$

Entsprechend gilt auch

$$H = \Sigma n_i h_i. \tag{47}$$

Nun können wir aber $H$ nicht ohne weiteres bestimmen. Wenn wir bei Herstellung einer Mischung eine Erwärmung oder Abkühlung beobachten, so beruht sie auf einer Enthalpie*änderung*. Diese Enthalpieänderung ist einfach gleich der Wärmemenge, die wir nach Herstellung der Mischung ab- oder zuführen müssen, um die Temperatur konstant zu halten. Wir befinden uns in der gleichen Lage, als wenn wir das Volumen der reinen Komponenten nicht kennen würden und nur die Volumenänderung bei der Mischung beobachten könnten. Die Verhältnisse sind in *Abbildung 31* skizziert. ${}^0v_1$ und ${}^0v_2$ sind die Molvolumina der reinen Komponenten. Die Abhängigkeit des mittleren molaren Volumens vom Molenbruch in einem binären System ist als Kurve dargestellt. Die gradlinige Verbindung der beiden Ordinatenwerte ${}^0v_1$ und ${}^0v_2$ liefert die zu jedem Molenbruch gehörende Summe der Volumina der reinen Stoffe, die in der betreffenden Mischung gemischt wurden (für $n_1 + n_2 = 1$). Der Abschnitt

$\Delta v_m$ ist die Volumenänderung bei Herstellung der Mischung. Außerdem ist in Abbildung 31 eingezeichnet, wie $\Delta v_m$ von $x_1$ abhängt. Durch eine Kurve dieser Art wird auch die Abhängigkeit der Enthalpieänderung bei Mischung vom Molenbruch der Mischung wiedergegeben.

Wir gehen gleich zu mittleren molaren Größen über und definieren also

$$h_m = \Sigma x_i h_i . \tag{48}$$

Außerdem führen wir vorübergehend die folgende Größe ${}^0h_m$ ein:

$$ {}^0h_m = \Sigma x_i {}^0h_i . \tag{49}$$

Dies ist also der Betrag, den die mittlere molare Enthalpie haben würde, wenn die partiellen molaren Enthalpien vom Molenbruch unabhängig wären.

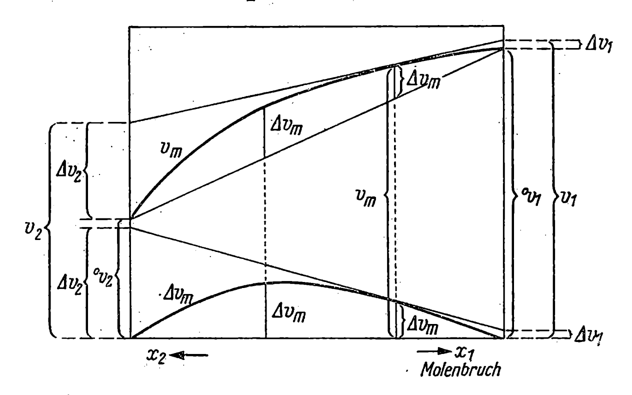



Abb. 31. Mittleres molares Volumen und mittlere molare Volumenänderung

(Mischungen, bei denen dies der Fall ist, nennt man ideale Mischungen.) Wie aus der *Abbildung 32* deutlich hervorgeht, gilt nun für die der Beobachtung direkt zugängliche Größe $\Delta h_m$:

$$\Delta h_m = h_m - {}^0h_m = \Sigma x_i h_i - \Sigma x_i {}^0h_i = \Sigma x_i (h - {}^0h_i); \tag{50}$$

$\Delta h_m$ bezeichnen wir am besten als *mittlere molare Mischungswärme.* Sie wird auch als „*integrale Mischungswärme*" bezeichnet. Die Differenzen

$$\Delta h_i = h_i - {}^0h_i , \tag{51}$$

die wir als *partielle, molare Mischungswärme* bezeichnen, werden auch „*differentielle Mischungswärme*" genannt. Ihre Werte können wir aus dem Verlauf der Kurve, die die Abhängigkeit der mittleren molaren Mischungswärme vom Molenbruch darstellt, ebenso gewinnen, wie die partiellen molaren Größen $b_i$ aus der Kurve $b_m = f(x_1)$.

Es ist nämlich für ein binäres System:

$$\frac{d\Delta h_m}{d x_1} = (h_1 - {}^0h_1) - (h_2 - {}^0h_2) = \Delta h_1 - \Delta h_2 . \tag{52}$$

Tragen wir also, wie in *Abbildung 32* für Schwefelsäure-Wassergemische dargestellt, $\Delta h_m$ gegen den Molenbruch auf, so erhalten wir für jeden Molenbruch die Werte der partiellen molaren Mischungswärmen, indem wir eine Tangente an die Kurve im Punkte $x_1$ legen. Die Abschnitte, welche diese Tangente mit den Ordinaten bildet, liefern die Werte der partiellen molaren Mischungswärmen.

In Abbildung 32 ist auch der Verlauf der partiellen, molaren Mischungswärmen dargestellt. Alle drei Kurven müssen sich im Maximum oder Mini-

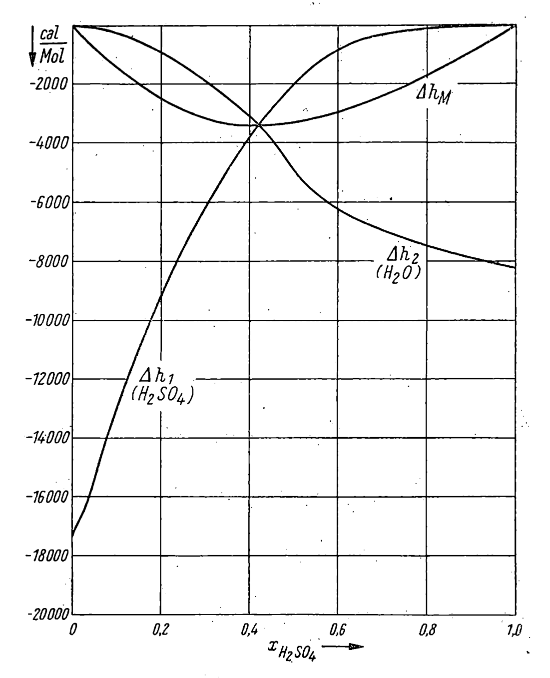



Abb. 32. Mittlere molare (integrale) Mischungswärme und partielle molare (differentielle) Mischungswärme bei Schwefelsäure-Wasser-Gemischen

mum der $\Delta h_m$-Kurve schneiden. Von Bedeutung ist noch folgender Wert, der gleichfalls aus der Kurve der Abbildung ohne weiteres gewonnen werden kann, die sogenannte *erste Lösungswärme:*

$$(h_1 - {}^0h_1)_{x_1=0} = (\Delta h_1)_{x_1=0} \,. \tag{53}$$

Wir gewinnen sie einfach mit Hilfe der Tangente im Punkte $x_1 = 0$.

Üblicherweise spricht man von Lösungswärmen und Lösungen, wenn in der Mischung eine Komponente (das Lösungsmittel) gegenüber allen anderen überwiegt. Wir wollen uns im folgenden auf die Lösung *einer* Komponente (Index 2) in dem Lösungsmittel (Index 1) beschränken. Bei Lösungen bezieht

man die dabei auftretenden Wärmetönungen nicht auf 1 Mol Mischung, sondern auf 1 Mol Gelöstes. Aus

$$\Delta H = n_1(h_1 - {}^0h_1) + n_2(h_2 - {}^0h_2) \tag{54}$$

wird dann

$$\frac{\Delta H}{n_2} = \frac{n_1}{n_2}(h_1 - {}^0h_1) + (h_2 - {}^0h_2). \tag{55}$$

Das Verhältnis $\frac{n_1}{n_2}$ wird gelegentlich als „Verdünnung“ $N$ bezeichnet, mit wachsender Verdünnung wächst ja auch $N$ über alle Grenzen. Man nennt nun

$\frac{\Delta H}{n_2} = {}^iW_L$: *Integrale Lösungswärme.* (Das ist die Wärmetönung, die auftritt, wenn zu einem Mol Gelöstes soviel Lösungsmittel hinzugefügt wird, daß eine Lösung der Verdünnung $N$ entsteht.)

$h_1 - {}^0h_1 = {}^dW_{Vd}$: *differentielle Verdünnungswärme.* (Das ist die Wärmetönung, die auftritt, wenn man zu einer großen Menge Lösung ein Mol Lösungsmittel hinzufügt.)

$h_2 - {}^0h_2 = {}^dW_L$: *differentielle Lösungswärme.* (Das ist die Wärmetönung, die auftritt, wenn man zu einer großen Menge Lösung ein Mol Gelöstes hinzufügt.)

Statt (11.55) können wir also schreiben

$${}^iW_L = N \cdot {}^dW_{Vd} + {}^dW_L. \tag{56}$$

Außerdem ergibt die Differentiation von (56) unter Verwendung der Gibbs-Duhemschen Gleichung (11.37)

$$\frac{d\,{}^iW_L}{dN} = {}^dW_{Vd}. \tag{57}$$

(11.56) und (11.57) können wieder zur graphischen Ermittlung von ${}^dW_L$ und ${}^dW_{Vd}$ ausgenützt werden, wenn ${}^iW_L$ als Kurve, gegen $N$ aufgetragen, vorgegeben ist. (Der Leser mag das Verfahren, das ebenfalls auf einer Tangentenkonstruktion beruht, im einzelnen entwickeln.) Für $N \to \infty$ gehen ${}^iW_L$ und ${}^dW_L$ gegen den gleichen Grenzwert, die schon oben erwähnte *erste Lösungswärme.* ${}^dW_{Vd}$ geht dann $\left(\text{wegen (56) stärker als } \frac{1}{N}\right)$ gegen Null. Der andere Grenzfall ist der einer gesättigten Lösung. Der zugehörige Wert von ${}^iW_L$ heißt „*ganze Lösungswärme*“ und der von ${}^dW_L$ „*letzte Lösungswärme*“.

## *§ 12. Änderungen des Volumens, der Energie und der Enthalpie bei chemischen Reaktionen*

Wie schon in § 7 angedeutet wurde, betätigen sich bei chemischen Reaktionen die Kräfte, welche den Zusammenhalt der Atome in den chemischen Verbindungen bewirken. Chemische Reaktionen verlaufen also unter Änderung der

„chemischen Energie" der beteiligten Stoffe. Betrachten wir z.B. eine Reaktion des Typus

$$N_2 + O_2 = 2\,NO, \tag{1}$$

so haben wir zwei Ausgangsstoffe, $N_2$ und $O_2$, aus denen sich das Endprodukt NO bildet. In allen drei in der Reaktion vorkommenden Stoffen haben wir es mit Molekülen zu tun, die durch eine mehr oder weniger feste Verbindung zweier Atome gekennzeichnet sind. Ob bei der Bildung von NO aus $N_2$ und $O_2$ Energie freigesetzt wird oder ob wir zur Bildung des NO Energie zuführen müssen, hängt offensichtlich nur davon ab, ob die inneren Energien der Ausgangsstoffe größer oder kleiner sind als die innere Energie des Endproduktes. Wenn wir im vorliegenden Fall annehmen, daß sich alle drei Gase ideal verhalten und auch die spezifischen Wärmen bei der Reaktionstemperatur alle gleich sind, dann kann ein Unterschied zwischen den inneren Energien von Ausgangsstoffen und Endprodukt nur auf einem Unterschied der potentiellen Energien der Bindung der Atome in den Molekülen beruhen. Damit zwei NO-Moleküle entstehen, wobei sich die Anziehungskräfte zwischen N- und O-Atom betätigen und Arbeit leisten, müssen zunächst die Atome in einem $N_2$- und einem $O_2$-Molekül voneinander getrennt werden. Hierbei sind die jeweilig wirkenden Anziehungskräfte zu überwinden. Es muß ein entsprechender Energiebetrag aufgewendet werden. Die Differenz zwischen den aufzuwendenden Energiebeträgen und den bei der Bildung der neuen Moleküle freiwerdenden ist die gesamte Energiebilanz. Je nachdem ob diese Bilanz positiv oder negativ ist, benötigen wir zur Durchführung der Reaktion Energie oder können bei ihrem Ablauf Energie gewinnen. Reaktionen, die Energie liefern, nennt man *exotherm*, solche, die Energie verbrauchen, *endotherm*. Wenn wir die inneren Energien eines Mols eines Stoffes durch die in Klammern gesetzte chemische Formel bezeichnen, müssen wir also an Stelle von Gleichung (12.1) schreiben:

$$(N_2) + (O_2) = 2\,(NO) + Q; \tag{2}$$

$Q$ bezeichnet man auch als die „Wärmetönung" der Reaktion. Es ist offensichtlich, daß jede Reaktion, die in der einen Richtung exotherm ist, in der anderen Richtung endotherm sein muß. Der in Gleichung (12.2) zum Ausdruck kommende Zusammenhang geht direkt aus dem ersten Hauptsatz hervor. Er gilt natürlich auch, wenn die Unterschiede zwischen den inneren Energien von Ausgangsstoffen und Endprodukten nicht nur auf den Unterschieden an „chemischen" potentiellen Energien beruhen. Es können andere potentielle Energien hinzukommen, wie z.B. solche, die durch van der Waalssche Kräfte verursacht sind, und andere. Diese Überlegungen gelten nicht nur für die innere Energie $U$, sondern ebenso für die Enthalpie $H$. Große Bedeutung für den Enthalpieunterschied hat, besonders bei Gasreaktionen, natürlich eine etwaige Änderung der Molzahl. Bei der Reaktion

$$3\,H_2 + N_2 = 2\,NH_3 \tag{3}$$

halbiert sich die Molzahl. Bei konstantem Druck wird also vom äußeren Druck eine entsprechende Volumenarbeit geleistet.

Im allgemeinen setzt man in der Reaktionsthermodynamik voraus, daß die Reaktion bei konstanter Temperatur abläuft. Diese Voraussetzung ist natürlich nicht immer genügend erfüllbar. Die Reaktionen sind mit mehr oder minder großen Wärmeeffekten verbunden, und je nach deren Vorzeichen erwärmt sich das System oder kühlt sich im Verlauf der Reaktion ab. Wir können zwei Grenzfälle unterscheiden, den der adiabatischen und den der isothermen Reaktion. Bei adiabatischen Reaktionen verbleibt die gesamte entwickelte Wärme im System und erhöht dessen Temperatur. Das ist offensichtlich der Fall, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit groß ist gegenüber der Transportgeschwindigkeit der erzeugten Wärme (durch Leitung, Konvektion oder Strahlung). Im isothermen Fall verläuft die Reaktion so langsam, daß die Temperatur des reagierenden Systems sich in jedem Augenblick der Temperatur des umgebenden Wärmereservoirs (Thermostaten) angleichen kann. Alle wirklich verlaufenden Reaktionen liegen zwischen diesen beiden Grenzfällen, wobei die schnellen Reaktionen dichter am adiabatischen und die langsamen Reaktionen dichter am isothermen Grenzfall liegen. Die Erfahrung hat uns gezeigt, daß die meisten technisch wichtigen Reaktionen näher am isothermen als am adiabatischen Grenzfall liegen. Dabei braucht die konstante Temperatur nicht die Anfangstemperatur der Reaktion zu sein, aber nach einer Anlaufzeit stellt sich meist ein stationärer Zustand ein, in dem ebensoviel Wärme in der Zeiteinheit erzeugt wie abtransportiert (bzw. verbraucht wie zugeführt) wird, und die Temperatur bleibt annähernd konstant. Aus diesem Grunde sind wir berechtigt, uns im folgenden (etwas idealisierend) alle Reaktionen als *isotherm* verlaufend vorzustellen. (Nur bei sehr schnellen Verbrennungen und Explosionen ist das nicht mehr möglich.)

Viele Reaktionen verlaufen in offenen Gefäßen und stehen damit in Verbindung mit der freien Atmosphäre, also unter Atmosphärendruck, der mit genügender Genauigkeit als konstant angenommen und gleich 1 Atm gesetzt werden kann. Aber auch bei nichtoffenen Gefäßen, vor allem bei kontinuierlich verlaufenden Reaktionen, wird ein konstanter Druck aufrecht erhalten; sie verlaufen also *isobar*.

Gelegentlich verlaufen auch Reaktionen in vollkommen geschlossenen Gefäßen (z.B. in der kalorimetrischen Bombe), sie verlaufen also *isochor*. Das müssen auf jeden Fall Systeme sein, in denen eine Gasphase vorhanden ist. (In kondensierten Phasen kann das Volumen nicht konstant gehalten werden.) Wir werden deshalb im folgenden *isotherm-isobare* Reaktionen (mit einem gelegentlichen Ausblick auf *isotherm-isochore* Reaktionen) behandeln. Druck und Temperatur spielen nur noch die Rolle von Parametern, von denen die Lage des Gleichgewichtes (und die Geschwindigkeit der Reaktion) abhängt. Die eigentlichen Variablen, die sich im Verlauf der Reaktion ändern, sind dann die Molzahlen $n_i$ der Reaktionsteilnehmer. Sie ändern sich aber in gesetzmäßiger Weise. Wenn in der Reaktion

$$3\,H_2 + N_2 = 2\,NH_3 \tag{4}$$

die Molzahl des Wasserstoffs um 6 abgenommen hat, so muß in der gleichen Zeit die Molzahl des Stickstoffs um 2 abgenommen und die Molzahl des Am-

moniaks um 4 zugenommen haben. Wenn sich die Molzahlen gerade um soviel geändert haben, wie die stöchiometrischen Faktoren $\nu_i$ angeben, so sagen wir, es hat *1 Mol Formelumsatz* stattgefunden. Dann ist in (12.4)

$$\Delta n_{H_2} = \nu_{H_2} = -3; \quad \Delta n_{N_2} = \nu_{N_2} = -1; \quad \Delta n_{NH_3} = \nu_{NH_3} = 2. \tag{5}$$

Haben $\Delta\lambda$ Mole Formelumsatz stattgefunden, so sind entsprechend umgesetzte Mengen $\Delta\lambda$mal so groß. Im obigen Zahlenbeispiel war $\Delta\lambda = 2$, es hatten also 2 Mole Formelumsatz stattgefunden. Ist $\Delta\lambda$ positiv, so ist die Reaktion von links nach rechts, ist $\Delta\lambda$ negativ, so ist sie von rechts nach links verlaufen. Ist z.B. $\Delta\lambda = -\frac{1}{2}$, so sind $\frac{3}{2}$ Mole $H_2$ und $\frac{1}{2}$ Mol $N_2$ entstanden, und 1 Mol $NH_3$ ist verschwunden. Die Zahl $\lambda$, deren Änderung den Fortgang der Reaktion kennzeichnet, heißt *Reaktionslaufzahl*. Sie hat, wie die $n_i$, die Dimension „Mol". Ihre Änderung hängt mit der Änderung der Molzahlen der Einzelstoffe $dn_i$ nach

$$dn_i = \nu_i d\lambda \tag{6}$$

zusammen. Wegen unserer Vorzeichenfestsetzung für $\nu_i$ (nach (12.5)) ist auch gleichzeitig erreicht, daß für abnehmende Stoffmengen $dn_i$ negativ und für zunehmende Stoffmengen $dn_i$ positiv wird.

$\lambda$ ist nunmehr die einzige unabhängige Variable, die sich im Verlauf der Reaktion ändert. Kennen wir $\lambda$ in jedem Augenblick (und kennen wir die Ausgangsmolzahlen), so kennen wir die Zusammensetzung in jedem Augenblick. Kennen wir $\lambda$ in Abhängigkeit von der Zeit, so wissen wir, wie schnell sich jeder einzelne Stoff umsetzt. (Das zu untersuchen, ist allerdings erst Aufgabe der Reaktionskinetik.) Ein System, in dem eine isotherm-isobare Reaktion abläuft, besitzt also eine unabhängige Variable $\lambda$, dazu hängt die Reaktion noch von den Parametern $T$, $p$ und den Molzahlen aller Stoffe in einem Augenblick (etwa zu Beginn oder im Gleichgewicht) ab. Setzen wir etwa im obigen Beispiel zu Beginn der Reaktion $\lambda = 0$, und sind die Ausgangsmolzahlen

$$n_{0H_2} \quad n_{0N_2} \quad n_{0NH_3}, \tag{7}$$

so sind in dem Augenblick, in dem die Reaktionslaufzahl den Wert $\lambda$ besitzt, die augenblicklichen Molzahlen

$$n_{0H_2} - 3\lambda; \quad n_{0N_2} - \lambda; \quad n_{0NH_3} + 2\lambda. \tag{8}$$

(Laufen $r$ unabhängige Reaktionen gleichzeitig ab, so müssen $r$ Reaktionsgleichungen angegeben werden; der Zustand hängt dann in jedem Augenblick von den $r$ Reaktionslaufzahlen $\lambda_1, \lambda_2, \ldots \lambda_r$ ab.)

Kennzeichnend für eine Reaktion ist der Betrag, um den sich Gesamtmolzahl $n$, Volumen $V$, Enthalpie $H$ bei einem Formelumsatz ändern.

Die Gesamtmolzahl $n$ ist gleich der Summe der Molzahlen aller Einzelstoffe:

$$n = n_1 + n_2 + \cdots = \Sigma n_i. \tag{9}$$

(Die Summen sind im folgenden über alle an der Reaktion teilnehmenden Einzelstoffe zu erstrecken, ohne daß das besonders angemerkt wird). Bei einem Fortgang der Reaktion um $d\lambda$ ändert sich $n$ um

$$dn = \Sigma dn_i; \tag{10}$$

wegen (12.6) ist dies

$$dn = (\Sigma \nu_i) \cdot d\lambda. \tag{11}$$

Bei 1 Mol Formelumsatz ist $d\lambda = 1$; die Gesamtmolzahl ändert sich also um $(\Sigma \nu_i)$. Man beachte, daß diese Summe in Wirklichkeit eine Differenz ist. Wir wollen für diesen häufig gebrauchten Ausdruck die Abkürzung $\delta$ einführen.

$$\delta = \Sigma \nu_i. \tag{12}$$

Bei der Reaktion (1) ist $\delta = 0$, bei der Reaktion (3) $\delta = -2$ (d.h., bei jedem Mol Formelumsatz nimmt die Gesamtmolzahl um 2 ab).

Als nächstes interessiert die mit einer (isotherm-isobaren) Reaktion verknüpfte Volumenänderung. Das Gesamtvolumen $V$ ist

$$V = \Sigma n_i v_i. \tag{13}$$

Darin sind die $v_i$ die Molvolumina der an der Reaktion teilnehmenden Stoffe. Bei realen Mischphasen sind dafür die entsprechenden partiellen molaren Volumina einzusetzen. Nehmen wir zunächst den Fall an, daß nur reine Phasen und ideale Mischungen vorliegen. Dann hängen die $v_i$ nicht von der Zusammensetzung ab. Nach einem Mol Formelumsatz ist das Gesamtvolumen

$$V^* = \Sigma (n_i + \nu_i) v_i. \tag{14}$$

Die Volumenänderung bei 1 Mol Formelumsatz nennen wir *Reaktionsvolumen* und bezeichnen sie mit $\mathfrak{V}$. Aus (12.13) und (12.14) folgt

$$\mathfrak{V} = \Sigma \nu_i v_i. \tag{15}$$

Für die Reaktion (4) gilt beispielsweise

$$\left.\begin{aligned} V &= n_{H_2} \cdot v_{H_2} + n_{N_2} \cdot v_{N_2} + n_{NH_3} \cdot v_{NH_3}, \\ \mathfrak{V} &= -3\, v_{H_2} - v_{N_2} + 2\, v_{NH_3}. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Bei realen Mischphasen können wir die $v_i$ in (12.13) und (12.14) nicht mehr gleichsetzen, da sich ja bei einem Mol Formelumsatz die Zusammensetzung ändert. Wir dürfen also nur einen differentiell kleinen Formelumsatz $d\lambda$ betrachten und nach der damit verknüpften Volumenänderung $dV$ fragen. Die Volumenänderung pro Mol Formelumsatz entspricht dann dem Differentialquotienten $\left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{p,T}$. (Analog wurde die „Geschwindigkeit" zunächst als „Sekundenweg" eingeführt und dann, bei veränderlicher Geschwindigkeit, genauer durch die Ableitung des Weges nach der Zeit definiert.)

Es gilt also

$$\mathfrak{V} = \left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{p,T}; \tag{17}$$

$V$ hängt von $\lambda$ über die $n_i$ ab, es gilt also

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{p,T} = \sum \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p,T} \frac{d n_i}{d \lambda}. \tag{18}$$

Darin sind die $\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p,T}$ die partiellen molaren Volumina $v_i$, und $\frac{d n_i}{d\lambda}$ ergibt sich nach (12.6) zu $\nu_i$. Wir kommen wieder auf Gleichung (12.15), die damit auch für Reaktionen in beliebigen realen Mischphasen Gültigkeit besitzt. (Zu demselben Ergebnis gelangt man natürlich auch, wenn man (12.13) nach $\lambda$ differenziert und dabei die Gültigkeit der GIBBS-DUHEMschen Gleichung beachtet.)

Bei einem endlichen Umsatz müßte nun $\mathfrak{V}$ wieder über $\lambda$ integriert werden. Bequemer geht man direkt von (12.13) aus und setzt

$$\Delta V = V_2 - V_1 = \Sigma(n_{1_i} + \nu_i \, \Delta\lambda)\, v_{2_i} - \Sigma n_{1_i} v_{1_i}. \tag{19}$$

Bei der praktischen Anwendung von (12.15) kann man in den meisten Fällen eine Reihe von Vereinfachungen vornehmen. Zunächst einmal gilt unter normalen Druck- und Temperaturbedingungen, daß das Molvolumen der Gase etwa um den Faktor tausend größer ist als das Molvolumen der kondensierten Stoffe. Es genügt deshalb fast immer, überhaupt nur die Gasvolumina in (12.15) einzusetzen. Weiterhin kann man sehr oft die Gase als ideal ansehen, so daß $V_i$ für alle Gase gleich $\frac{RT}{p}$ wird. Damit ergibt sich die Näherungsformel

$$\mathfrak{V} \approx \delta_{\text{Gase}} \cdot \frac{RT}{p}. \tag{20}$$

Beispielsweise ist bei den folgenden drei Reaktionen

$$\left.\begin{aligned} C + O_2 &= CO_2, \\ 2\,C + O_2 &= 2\,CO, \\ 2\,CO + O_2 &= 2\,CO_2 \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

der Reihe nach

$$\delta_{\text{Gase}} = 0; \quad \delta_{\text{Gase}} = 1; \quad \delta_{\text{Gase}} = -1. \tag{22}$$

(Dagegen ist für alle drei Reaktionen $\delta = -1$.)
Die erste Reaktion verläuft also praktisch ohne Volumenänderung, bei der zweiten nimmt das Volumen pro Mol Formelumsatz um $\frac{RT}{p}$ zu, bei der dritten um denselben Betrag ab.

Für die *Änderung* der inneren Energie bzw. der Enthalpie *je Formelumsatz* erhalten wir in ganz analoger Weise:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \lambda}\right)_{v,T} = \mathfrak{U}; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{p,T} = \mathfrak{H}, \tag{23}$$

wobei wir entsprechend $\mathfrak{U}$ als Reaktionsenergie und $\mathfrak{H}$ als Reaktionsenthalpie bezeichnen. Es gilt also

$$\begin{aligned} \mathfrak{U} &= (n_1 u_1 + n_2 u_2 + \cdots)_{\text{Endprodukte}} - (n_1 u_1 + n_2 u_2 + \cdots)_{\text{Ausgangsstoffe}}, \\ \mathfrak{H} &= (n_1 h_1 + n_2 h_2 + \cdots)_{\text{Endprodukte}} - (n_1 h_1 + n_2 h_2 + \cdots)_{\text{Ausgangsstoffe}}. \end{aligned} \tag{24}$$

Führen wir wieder die stöchiometrischen Faktoren $\nu_i$ ein, deren Vorzeichen für die in der Reaktionsgleichung links stehenden Stoffe negativ und für die rechts stehenden Stoffe positiv sind, so erhalten wir:

$$\mathfrak{U} = \Sigma \nu_i u_i; \quad \mathfrak{H} = \Sigma \nu_i h_i. \tag{25}$$

Die Größen $\mathfrak{U}$ und $\mathfrak{H}$ haben eine große praktische Bedeutung für die betrachtete Reaktion. Sie sind nämlich unter gewissen Bedingungen gleich den „Wärmetönungen" der Reaktion. Aus dem ersten Hauptsatz folgten die Beziehungen:

$$\begin{aligned} dQ &= dU + p\,dV, \\ dQ &= dH - V\,dp. \end{aligned} \tag{26}$$

Die Wärmetönung ist also *dann* gleich der Reaktionsenergie, wenn die Reaktion *isochor*, und gleich der Reaktionsenthalpie, wenn die Reaktion *isobar* abläuft. – Die Gleichungen (12.26) gelten allerdings nur, wenn neben einer Volumenarbeit keine weitere Möglichkeit zu einer Arbeitsleistung des Systems besteht. Läuft die betrachtete Reaktion aber etwa als Ionenreaktion in einer galvanischen Zelle ab, so kann dabei *elektrische Arbeit* gewonnen werden (bzw. aufgewendet werden müssen). Dann sind $\mathfrak{U}$ und $\mathfrak{H}$ nicht mehr den auftretenden Wärmeeffekten gleichzusetzen. Schließen wir also fürs weitere diese Möglichkeit aus, so können wir sagen, daß bei isochoren und isobaren Vorgängen die ausgetauschten Wärmen *Zustandsgrößen* sind (was für beliebige Vorgänge nicht richtig ist) und damit unabhängig vom Reaktionsweg. Wären sie es nämlich nicht, so könnte man ein Perpetuum mobile konstruieren, indem man zunächst die Reaktion auf dem einen Weg ablaufen läßt, bei welchem die gewinnbare Energie größer ist, um sodann auf dem anderen Weg unter Aufwendung eines Bruchteils der gewonnenen Energie zum Ausgangszustand zurückzukehren. So könnte man mit Hilfe einer sich nur periodisch zwischen zwei immer wiederkehrenden Zuständen ändernden Substanzmenge unbegrenzte Mengen Energie gewinnen. Diese einfache Schlußfolgerung aus dem Energiesatz bezeichnet man als den Hessschen Satz von der Konstanz der Wärmesummen. Er hat große praktische Bedeutung.

Auf Grund des Hessschen Satzes lassen sich z. B. die Reaktionswärmen von Reaktionen bestimmen, deren Durchführung im Laboratorium aus irgend-

welchen Gründen nicht gelingt. Man kann beispielsweise die Bildungsenergie des Benzols aus Graphit und gasförmigem Wasserstoff auf folgende Weise erhalten: Wir verbrennen Graphit und Wasserstoff auf zwei verschiedenen Wegen, wobei wir wissen, daß die Reaktionsenergie in beiden Fällen gleich sein muß. 1. Weg: 6 Mole Kohlenstoff und 3 Mole Wasserstoff werden direkt verbrannt. Hierbei tritt eine Wärmetönung (Summe der Verbrennungswärmen) vom Betrage $A$ auf. 2. Weg: 6 Mole Kohlenstoff werden mit 3 Molen Wasserstoff zu einem Mol Benzol vereinigt. Dies können wir zwar nicht, aber wenn wir es könnten, würden wir den Wärmebetrag $X$ erhalten. Sodann verbrennen wir das erhaltene Mol Benzol. Das können wir und erhalten die Verbrennungswärme des Benzols vom Betrage $B$. Nach dem HESSschen Satz gilt:

$$A = X + B. \tag{27}$$

Da wir $A$ und $B$ im Kalorimeter bequem messen können, erhalten wir den gesuchten Betrag $X$ als Differenz zweier meßbarer Größen. Diese Methode beruht auf der höchst simplen mathematischen Tatsache, daß man sämtliche Differenzen zwischen beliebig vielen einzelnen Größen ausrechnen kann, wenn man nur die Differenzen aller dieser Größen mit einer einzigen von ihnen kennt. Wenn wir die Höhenunterschiede zwischen einer Anzahl von Berggipfeln und dem Meeresspiegel kennen, können wir auch alle Höhenunterschiede zwischen sämtlichen einzelnen Berggipfeln berechnen.

$\mathfrak{U}$ ist also gleich der Reaktionswärme bei konstantem Volumen und $\mathfrak{H}$ gleich der Reaktionswärme bei konstantem Druck. Dabei ist noch unsere Vorzeichenfestsetzung zu beachten. Nimmt bei einer Reaktion, die von links nach rechts verläuft, die innere Energie (bzw. Enthalpie) des Reaktionsgemisches zu, so sind $\mathfrak{U}$ *und* $\mathfrak{H}$ *positiv*. Die Zunahme kommt durch eine Wärmezufuhr von außen zustande, die Reaktion verläuft also *endotherm*. (Kann nicht soviel Wärme zugeführt werden, wie Energie gebraucht wird, so kühlt sich das System bei der Reaktion ab.) – Umgekehrt sind bei *exothermen* Reaktionen, die von links nach rechts verlaufen, $\mathfrak{U}$ *und* $\mathfrak{H}$ *negativ*. (Läuft die Reaktion von rechts nach links, so gilt das Umgekehrte.)

Wir wollen jetzt eine Beziehung zwischen $\mathfrak{U}$ und $\mathfrak{H}$ herleiten. Dazu gehen wir von der Definitionsgleichung der Enthalpie aus

$$U = H - pV. \tag{28}$$

Differenzieren wir auf beiden Seiten bei konstantem $p$ und $T$ nach $\lambda$, so ergibt sich

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \lambda}\right)_{p,T} = \mathfrak{H} - p\mathfrak{V}. \tag{29}$$

$U$ hängt von $V$ $T$ und $\lambda$ ab, wobei $V$ selbst wieder von $p$, $T$ und $\lambda$ abhängt; deshalb gilt:

$$\left(\frac{\partial U[\lambda, V(\lambda, p)]}{\partial \lambda}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial U}{\partial \lambda}\right)_{v,T} + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\lambda,T}\left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{p,T}. \tag{30}$$

Aus (12.29) und (12.30) folgt

$$\mathfrak{U} = \mathfrak{H} - (p + \pi)\,\mathfrak{V}. \tag{31}$$

Bei der praktischen Anwendung der Gleichung (12.31) müssen wir verschiedene Fälle unterscheiden.

a) Findet eine reine Gasreaktion statt, und können wir wieder näherungsweise die Gase als ideal ansehen, so hängt ihre innere Energie nicht vom Volumen ab, d.h. $\pi = 0$. Für $\mathfrak{V}$ können wir dann (12.20) einsetzen und es gilt

$$\mathfrak{U} \approx \mathfrak{H} - \delta_{\text{Gase}} \cdot R\,T. \tag{32}$$

b) Findet die Reaktion nur in kondensierten Phasen statt, so ist zwar $\mathfrak{V}$ um den Faktor 1000 kleiner, dagegen wird jetzt $\pi$ sehr groß, nach früheren Abschätzungen etwa $10^4$ atm, so daß das Glied $\pi\ \mathfrak{V}$ stark ins Gewicht fällt; d.h., der Unterschied zwischen $\mathfrak{U}$ und $\mathfrak{H}$ ist beträchtlich. – Praktisch spielt das jedoch keine Rolle, da nach unseren früheren Überlegungen das Volumen kondensierter Phasen (ohne Gasphase) nicht konstant gehalten werden kann. Isochore kondensierte Reaktionen kommen also nicht vor.

c) Es nehmen Stoffe in kondensierten Phasen *und* Gasphasen an der Reaktion teil. Jetzt müssen wir den Aufbau von $\pi$ etwas genauer studieren. Nach (8.35) ist

$$\pi = T\,\frac{\alpha}{\chi} - p = -\,T\,\frac{\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\lambda}}{\left(\dfrac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\lambda}} - p. \tag{33}$$

Setzen wir $V$ nach (12.13) ein und führen wir die (partiellen molaren) Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_i$ und Kompressibilitäten $\chi_i$ ein, so ist

$$\pi = T \cdot \frac{\Sigma n_i v_i \alpha_i}{\Sigma n_i v_i \chi_i} - p. \tag{34}$$

Wir teilen die Summen in Zähler und Nenner in einen Anteil auf, der den Stoffen in der Gasphase, und einen Anteil, der den Stoffen in den kondensierten Phasen zuzuordnen ist:

$$\pi = T\,\frac{\Sigma n_{i,g}\, v_{i,g}\,\alpha_{i,g} + \Sigma n_{i,k}\, v_{i,k}\,\alpha_{i,k}}{\Sigma n_{i,g}\, v_{i,g}\,\chi_{i,g} + \Sigma n_{i,k}\, v_{i,k}\,\chi_{i,k}} - p. \tag{35}$$

Da $v_{i,k} \approx 10^{-3}\, v_{i,g}$ und $\chi_{i,k} \approx 10^{-6}\,\chi_{i,g}$ ist, können wir im Nenner den zweiten Summanden streichen. Nehmen wir die Gase wieder als ideal an, so ist $v_{i,g} = \dfrac{R\,T}{p}$, $\alpha_{i,g} = \dfrac{1}{T}$, $\chi_{i,g} = \dfrac{1}{p}$.

Dies ergibt

$$\pi \approx T\left[\frac{p}{T} + \frac{p^2}{R\,T} \cdot \frac{\Sigma n_{i,k} \cdot v_{i,k}\,\alpha_{i,k}}{\Sigma n_{i,g}}\right] - p \tag{36}$$

oder

$$\pi \approx \frac{p^2}{R} \cdot \frac{\Sigma n_{i,k} \cdot v_{i,k} \cdot \alpha_{i,k}}{\Sigma n_{i,g}}. \tag{37}$$

Da nach früheren Abschätzungen $\alpha_{i,k} \approx 10^{-2} \alpha_{i,g}$ ist, so kann auch jetzt $\pi$ fast immer gleich Null gesetzt werden. Es würde nur dann gegen $p$ zu einer merkbaren Korrektur führen, wenn $\Sigma n_{i,k} \gg \Sigma n_{i,g}$ wäre, d.h., wenn der Anteil der Gasphase am gesamten System (in Molen gerechnet) sehr klein wäre. Sehen wir von dieser Möglichkeit ab, so können wir auch im Falle c) nach (12.32) rechnen.

Der Unterschied zwischen $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{U}$ ist meist nicht sehr erheblich. $\mathfrak{H}$ liegt für viele Reaktionen zwischen 10 und 100 kcal/Mol; dagegen ist $RT$ bei Zimmertemperatur ($T \approx 300$ °K) etwa 0,6 kcal/Mol. Erst bei hohen Temperaturen, bei großem $\delta_{\text{Gase}}$ oder bei sehr kleinem $\mathfrak{H}$ sind die beiden Reaktionswärmen merklich verschieden. Bei Reaktionen, die ohne Änderung der Gasmolzahl verlaufen, sind $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{U}$ näherungsweise gleich.

Die Reaktionswärmen können nun von der Temperatur, vom Druck und von der Zusammensetzung abhängen. Beginnen wir mit dem Letzten.

Die *Abhängigkeit von der Zusammensetzung* ergibt sich nach (12.25) daraus, daß die partiellen molaren Enthalpien konzentrationsabhängig und von den molaren Enthalpien der reinen Stoffe verschieden sind. Diese Tatsache ist die Ursache z.B. für die Konzentrationsabhängigkeit der Mischungs- und Lösungswärmen und für die Existenz der Verdünnungswärmen. Wir wollen für jeden Stoff im Hinblick auf seine Konzentration einen bestimmten *Grundzustand* einführen und den zugehörigen Wert von $h_i$ mit ${}^0h_i$ bezeichnen. Dieser Grundzustand ist bei den einzelnen Typen der Mischphasen unterschiedlich definiert. In flüssigen Mischungen ist Grundzustand jeder Komponente der reine Stoff bei den jeweiligen Werten von $p$ und $T$. Ebenso ist Grundzustand des Lösungsmittels das reine Lösungsmittel. In Gasmischungen befindet sich eine Komponente im Grundzustand, wenn sie den Partialdruck 1 Atm besitzt und die Gasmischung als ideal angesehen werden kann. Das Gelöste in flüssigen Lösungen befindet sich im Grundzustand, wenn es die Konzentration 1 $\frac{\text{Mol}}{\text{l}}$ (bzw. 1 Mol/kg³; je nach dem verwendeten Konzentrationsmaß) besitzt und die Lösung als ideal verdünnt angesehen werden kann. In den beiden letzten Fällen sind die Grundzustände idealisiert, sie lassen sich bei gegebenem $p$ und $T$ im allgemeinen nicht wirklich herstellen. – Die partiellen molaren Enthalpien können wir nun in einen Anteil aufspalten, der sich auf den Grundzustand bezieht (und damit konzentrationsunabhängig ist), und einen konzentrationsabhängigen Restanteil

$$h_i = {}^0h_i + (h_i - {}^0h_i). \tag{38}$$

Dann gilt auch für die Reaktionsenthalpie

$$\mathfrak{H} = {}^0\mathfrak{H} + \mathfrak{h}, \tag{39}$$

worin

$$\begin{aligned} {}^0\mathfrak{H} &= \Sigma \nu_i \, {}^0h_i, \\ \mathfrak{h} &= \Sigma \nu_i (h_i - {}^0h_i) \end{aligned} \tag{40}$$

bedeuten. ${}^0\mathfrak{H}$ heißt *Grundreaktionsenthalpie* und $\mathfrak{h}$ *Restreaktionsenthalpie*. ${}^0\mathfrak{H}$ hängt nicht von der Zusammensetzung (d.h. von $\lambda$) ab, wohl aber $\mathfrak{h}$. ${}^0\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{h}$ sind beide Funktionen von Druck und Temperatur.

Es gibt vor allem drei Methoden, um für eine gegebene Reaktion die Reaktionsenthalpie zu erhalten.

a) Bei der Berechnung mit Hilfe von Tabellen der Standardenthalpien erhält man ${}^0\mathfrak{H}$ (siehe weiter unten).

b) Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante erhält man $\mathfrak{H}$ bei der Gleichgewichtszusammensetzung (Genaueres darüber in § 19).

c) Aus kalorimetrischen Messungen während des Ablaufs einer Reaktion von einem $\lambda_1$ zu einem $\lambda_2$ erhält man eine mittlere Reaktionsenthalpie

$$\overline{\mathfrak{H}} = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \mathfrak{H} \, d\lambda . \tag{41}$$

(Bei der Auswertung von (12.41) verfährt man praktischerweise in Analogie zu (12.19).)

In sehr vielen Fällen kann man bei nicht allzu hohen Genauigkeitsansprüchen $\mathfrak{h}$ gegenüber ${}^0\mathfrak{H}$ vernachlässigen, also von der Konzentrationsabhängigkeit von $\mathfrak{H}$ absehen. Dann fallen die Ergebnisse aus a), b) und c) zusammen, und es gilt

$$\mathfrak{H} \approx {}^0\mathfrak{H} . \tag{42}$$

Das wollen wir für das folgende stets annehmen.

Die *Druckabhängigkeit* von $\mathfrak{H}$ ergibt sich aus (12.25) und (12.22) zu

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial p}\right)_{T,\lambda} = \Sigma \nu_i v_i (1 - T\alpha_i) . \tag{43}$$

Die Summe auf der linken Seite können wir aufspalten in einen Teil, der von den Gasen, und einen Teil, der von den kondensierten Stoffen herrührt. Bei den Gasen sind die Klammern sehr klein $\left(\alpha_i \approx \frac{1}{T}\right)$, bei den kondensierten Stoffen die $v_i$, so daß das Korrekturglied, das bei nicht allzu hohen Drucken zu $\mathfrak{H}$ tritt, wesentlich kleiner ist, als die Differenz zwischen $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{U}$ nach (12.31) und (12.15). Wir machen also keinen großen Fehler, wenn wir

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial p}\right)_{T,\lambda} \approx 0 \tag{44}$$

setzen.

Zu dem wichtigen Satz über die *Temperaturabhängigkeit* von $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{U}$ gelangen wir auf folgende einfache Weise: Wir schreiben eine beliebige chemische Reaktionsgleichung als Energiegleichung, z.B. Gleichung (12.1), wobei wir jetzt an Stelle von $Q$ unsere neuen Bezeichnungen $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{U}$ verwenden, z.B. bei konstantem Druck:

$$h_{N_2} + h_{O_2} = 2h_{NO} - \mathfrak{H}. \tag{45}$$

Diese Gleichungen können wir nach $T$ differenzieren und erhalten:

$$\frac{dh_{N_2}}{dT} + \frac{dh_{O_2}}{dT} = 2\frac{dh_{NO}}{dT} - \frac{d\mathfrak{H}}{dT}. \tag{46}$$

Allgemein gilt aber:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = c_p. \tag{47}$$

Also können wir auch schreiben:

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial T}\right)_p = 2\,c_{p_{NO}} - c_{p_{N_2}} - c_{p_{O_2}}. \tag{48}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie ergibt sich einfach aus der Differenz der spezifischen Wärmen der Endprodukte und Ausgangsstoffe. In unserer abgekürzten Schreibweise können wir also auch schreiben:

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial T}\right)_{p,\lambda} = \Sigma \nu_i c_{pi}; \quad \left(\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial T}\right)_{V,\lambda} = \Sigma \nu_i c_{vi}. \tag{49}$$

Dies ist der KIRCHHOFFsche Satz.

Wir wollen zunächst versuchen, einen ungefähren Überblick über die Größe von $\Sigma \nu_i c_{pi}$ bzw. $\Sigma \nu_i c_{vi}$ zu gewinnen. In diesen Ausdrücken stehen doch die Differenzen der Summen der spezifischen Wärmen aller Stoffe auf der rechten und linken Seite der Reaktionsgleichung. Rechts und links müssen jeweils die gleichen Atomarten in der gleichen Anzahl vorkommen. (So stehen in (12.4) rechts und links je 6 Wasserstoffatome und 2 Stickstoffatome.) Wenn nun die spezifische Wärme eine additive Größe wäre, d.h., wenn sich die Molwärme additiv aus den Atomwärmen zusammensetzte, so würde $\Sigma \nu_i c_i$ exakt gleich Null sein. Das ist nun allgemein sicher nicht der Fall, von zwei Grenzfällen abgesehen. Einmal sind (nach der KOPP-NEUMANNschen Regel (Seite 87)) die Molwärmen der Festkörper bei nicht allzu hohen Temperaturen additiv. Dann gilt für Gase bei hohen Temperaturen (wenn alle Schwingungen angeregt sind) nach (9.15) $c_v \approx 6(n-1)$, also auch $c_p \approx 6n - 4$ (gewickelte Moleküle vorausgesetzt). Im Gültigkeitsbereich dieser Formeln gilt also für Gasreaktionen (genaugenommen allerdings nur, wenn sie ohne Änderung der Molzahl verlaufen) sowie für Festkörperreaktionen $\Sigma \nu_i c_{vi} \approx 0$ und $\Sigma \nu_i c_{pi} \approx 0$. Die meisten Reaktionen sind nicht diesen beiden Grenzfällen zuzurechnen, bei ihnen sind die Molwärmen nicht additiv. Trotzdem zeigt die Erfahrung, daß in vielen Fällen $\Sigma \nu_i c_{pi}$ wesentlich kleiner ist als

die einzelnen spezifischen Wärmen, die in diesen Ausdruck eingehen. Während also die Temperaturabhängigkeit der Energie und Enthalpie eines Einzelstoffes im allgemeinen berücksichtigt werden muß, kann für grobe Überschlagsrechnungen gelegentlich von der Temperaturabhängigkeit der Reaktionswärmen abgesehen werden. (Das ist vor allem wichtig, wenn man nicht die spezifischen Wärmen aller Reaktionsteilnehmer kennt. Schon die Unkenntnis *einer* spezifischen Wärme verfälscht $\Sigma \nu_i c_{pi}$ vollkommen, so daß es dann besser ist, ganz von der Temperaturabhängigkeit der Reaktionswärmen abzusehen.)

Wir wollen im folgenden nur noch von $\mathfrak{H}$ sprechen und setzen zur Abkürzung $\Sigma \nu_i c_{pi} = a$. Wegen (12.42) und (12.44) brauchen wir uns nur um die Temperaturabhängigkeit von $a$ zu kümmern. Aus

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial T}\right)_{p,\lambda} = a(T) \tag{50}$$

folgt

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 + \int_{T_0}^{T} a(T)\,dT. \tag{51}$$

$\mathfrak{H}_0$ ist darin die Reaktionsenthalpie bei der *Standardtemperatur* $T_0$ (würden wir noch die Druckabhängigkeit berücksichtigen, so bezöge sich $\mathfrak{H}_0$ auch auf den *Standarddruck* $p_0$). Der *Standardzustand* (durch den unteren rechten Index $_0$ gekennzeichnet) ist wohl von dem *Grundzustand* (durch den oberen linken Index $^0$ gekennzeichnet) zu unterscheiden. (Bei reinen Gasen vermischen sich im Hinblick auf $p_0$ die Begriffe „Grund"- und „Standard"zustand etwas.) Wir setzen im folgenden für die Standardtemperatur stets 25° C (ältere, besonders elektrochemische Zahlenangaben findet man gelegentlich auch auf 18° C bezogen). Bei absoluten Temperaturangaben genügt es in jedem Fall, $T_0 \approx 300\,°\mathrm{K}$ zu setzen. $p_0$ ist 1 atm.

Vernachlässigt man die Temperaturabhängigkeit von $a$ (was besonders bei kleinen Intervallen $T - T_0$, etwa einige hundert Grad, zulässig ist), so wird aus (12.51)

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 + a(T - T_0). \tag{52}$$

Setzt man in (12.52) ein $\bar{a}$ ein, das auf eine geeignet gewählte mittlere Temperatur aus dem Intervall $T_0 \ldots T$ bezogen ist, so gilt (12.52) exakt. (Daß es eine solche Temperatur gibt, garantiert der Mittelwertsatz der Integralrechnung.) Dieses mittlere $a$ hängt natürlich von $T$ ab. Die in ihm enthaltenen mittleren spezifischen Wärmen $\bar{c}_{pi}$ findet man für technisch wichtige Stoffe in vielen technischen Tabellenwerken in ihrer Abhängigkeit von $T$ dargestellt.

Will man die Temperaturabhängigkeit von $a$ berücksichtigen, so muß man für jeden an der Reaktion teilnehmenden Stoff $c_{pi}$ in Abhängigkeit von $T$ kennen. Diese Abhängigkeiten können in Gestalt eines Diagrammes, einer Tabelle oder einer Formel vorliegen. Hat man im ersten Fall $a(T)$ als Kurve, so erhält man $\int_{T_0}^{T} a(T)\,dT$ als Fläche unter der Kurve zwischen den Abszissenwerten $T_0$ und $T$. Bei einer Tabelle führen die Methoden der numerischen Integration

zum Ziel. Als Formel gibt man für die $c_{p_i}$ meist einige Glieder einer Potenzreihenentwicklung. (Von dem Fall, daß die Temperaturabhängigkeit von $c_{p_i}$ bei Kenntnis aller Eigenfrequenzen der Moleküle durch die exakten quantenstatistischen Formeln nach (9.26) gegeben ist, wollen wir hier absehen.) Dann möge für $a$ etwa gelten

$$a = a_0 + a_1(T - T_0) + a_2(T - T_0)^2; \tag{53}$$

damit wird mit (12.51)

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 + a_0(T - T_0) + \frac{a_1}{2}(T - T_0)^2 + \frac{a_2}{3}(T - T_0)^3. \tag{54}$$

Für manche Rechnungen, vor allem später zur Bestimmung der Reaktionsentropie, ist es zweckmäßiger, (12.53) direkt nach Potenzen von $T$ umzuordnen. Man erhält dann

$$a = a_0^* + a_1^* T + a_2^* T^2. \tag{55}$$

Man lasse sich jedoch durch die Form von (12.55) nicht täuschen. Der Gültigkeitsbereich von (12.55) liegt in demselben mehr oder minder großen Intervall um $T_0$ wie der von (12.53); (12.55) ist also nicht etwa der Anfang einer Potenzreihenentwicklung um den absoluten Nullpunkt (eine solche ist mathematisch gar nicht möglich). Das tritt besonders in Erscheinung, wenn man nicht die volle Genauigkeit der durch (12.53) oder (12.55) gegebenen Formeln ausnutzen möchte. In (12.53) kann man dann ohne weiteres den letzten Summanden weglassen, in (12.55) würde das dagegen zu einem groben Fehler führen. – Aus (12.55) ergibt sich mit (12.51)

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 + a_0^*(T - T_0) + \frac{a_1^*}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{a_2^*}{3}(T^3 - T_0^3). \tag{56}$$

Gelegentlich findet man an die Entwicklungen (12.53) und (12.55) noch ein Glied $\frac{a_{-2}^*}{T^2}$ angehängt. Das rührt zum Teil von der Druckabhängigkeit von $c_p$ (Gleichung (8.46)), zum Teil von einer Näherungsformel zu (9.24) für Temperaturen $\gtrapprox \Theta_s$ her. Dann ist nämlich

$$c_s \approx R\left[1 - \frac{1}{12}\left(\frac{\Theta_s}{T}\right)^2\right]. \tag{57}$$

Dieses Zusatzglied garantiert ein besseres Anschmiegen an den wahren Verlauf von $a$. Es führt in $\mathfrak{H}$ zu einem Zusatzglied $a_{-2}^* \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)$.

Somit kann man die Reaktionsenthalpie einer beliebigen Reaktion bei einer beliebigen Temperatur bestimmen, wenn man $a(T)$, also alle $c_{p_i}(T)$ (etwa durch ihre Koeffizienten in (12.53) oder (12.55)) kennt und wenn man die *Standardgrundreaktionsenthalpie* ${}^0\mathfrak{H}_0$ (also nach (12.42) $\mathfrak{H}_0$) kennt. ${}^0\mathfrak{H}_0$ setzt sich aus den Standardgrundenthalpien der Reaktionsteilnehmer nach

$${}^0\mathfrak{H}_0 = \Sigma \nu_i {}^0h_{0i} \tag{58}$$

zusammen. Bei der Bestimmung der ${}^0h_{0i}$ besteht aber eine gewisse Schwierigkeit, da ja auf Grund ihrer Einführung durch den ersten Hauptsatz die Absolutwerte von $h$ und $u$ (im Gegensatz zu $v$) gar nicht festgelegt sind. Allerdings würde die EINSTEINsche Energie-Massen-Relation $E = mc^2$ gestatten, die Absolutwerte der Energie (und damit auch der Enthalpie) anzugeben; für die chemischen Reaktionen (im Gegensatz zu den Kernreaktionen) wäre aber ein solches Verfahren äußerst unbequem. Tatsächlich braucht man zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie gar nicht die wahren Enthalpien der Einzelstoffe. Nach den Überlegungen, die wir beim HESSschen Wärmesatz (Seite 113) angestellt haben, hängt ja die Enthalpie jeder Verbindung mit den Einzelenthalpien der Elemente und der *molaren Bildungsenthalpie* $\mathfrak{H}^B$ der Verbindung zusammen. Beispielsweise gilt beim Wasser

$$\mathfrak{H}^B_{H_2O} = h_{H_2O} - h_{H_2} - \frac{1}{2} h_{O_2}. \tag{59}$$

Daraus ergibt sich die Enthalpie des Wassers zu

$$h_{H_2O} = \mathfrak{H}^B_{H_2O} + h_{H_2} + \frac{1}{2} h_{O_2}. \tag{60}$$

Allgemein gilt

$$h_i = \mathfrak{H}^B_i + \Sigma h_{i\,\text{Elemente}}. \tag{61}$$

Gehen wir mit (12.61) in (12.25) ein, so heben sich die Einzelenthalpien der Elemente heraus, da ja auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung die gleichen Atomarten mit den gleichen Molzahlen vorkommen, und es gilt

$${}^0\mathfrak{H}_0 = \Sigma \nu_i \, {}^0\mathfrak{H}^B_{0i}. \tag{62}$$

Die molaren Standardgrundbildungsenthalpien der Elemente selbst sind dabei (definitionsgemäß) Null. Wir müssen allerdings noch festlegen, auf welchen Aggregatzustand, auf welche Modifikation und auf welche Molekularität der Elemente sich die Bildungswärmen beziehen sollen. Man wählt den Zustand, in dem die Elemente bei Standardbedingungen stabil sind. Das ist z.B. beim gasförmigen He, beim gasförmigen $H_2$, beim flüssigen $Br_2$ und beim festen $J_2$ der Fall. Danach ist also ${}^0\mathfrak{H}_{0\,Br_2\,(fl)} = 0$; ist dagegen eine der Bedingungen nicht erfüllt (z.B. Temperatur nicht 25° oder einatomiges Brom oder gasförmiges Brom oder flüssige Mischung mit Aethylbromid oder höherer Druck), so ist die Bildungsenthalpie von Null verschieden. Im Anhang dieses Buches befindet sich eine ausführliche Tabelle der molaren Bildungsenthalpien. Aus ihr lassen sich sämtliche Reaktionsenthalpien der zwischen den angeführten Stoffen möglichen chemischen Reaktionen entnehmen.

Der Tabelle liegt demnach die Voraussetzung zugrunde, daß zwischen den Elementen keine Reaktionen möglich sind, bei denen neue Elemente entstehen. Es handelt sich ja auch um eine Tabelle chemischer Reaktionsenthalpien und nicht um die Enthalpien von Kernreaktionen. Eine Tabelle der Kernreaktionsenergien gründet sich bekanntlich in einfachster Weise entsprechend der Ein-

steinschen Energie-Masse-Relation auf die genauen Beträge der Kernmassen, wie sie durch massenspektroskopische Bestimmungen erhalten werden können.

Um aus thermochemischen Messungen die Standardenthalpie von chemischen Verbindungen zu erhalten, muß man die Restreaktionsenthalpie, nämlich die Reaktionsenthalpie des Übergangs von dem vorliegenden Zustand der Reaktionsteilnehmer in den Standardzustand experimentell ermitteln oder berechnen. Diese Korrekturen sind aber, wie auf Seite 116 dargelegt, meist nur geringfügig.

In verdünnten Gasmischungen bzw. verdünnten Lösungen kann man allerdings die Messungen häufig auch unter Standardbedingungen durchführen. Die Korrekturen bei Messungen mit der kalorimetrischen Bombe sind zumeist nur gering.

Der Chemiker zieht aus den Bildungsenthalpien Rückschlüsse auf die Stabilität der betreffenden Verbindungen, was in den meisten Fällen durchaus zulässig ist. Zum Beispiel sind Verbindungen mit großer positiver Bildungsenthalpie sehr reaktionsfähig, häufig explosiv (z.B. Azetylen, Schwermetallazide usw.). Zuverlässiger ist der Rückschluß aus der „atomaren" Bildungswärme, d.h. der Bildungsenthalpie, wenn vom hypothetischen Zustand der einatomigen, gasförmigen Elemente ausgegangen wird. Hierzu ist die Kenntnis der Sublimations- bzw. Verdampfungsenthalpien der festen bzw. flüssigen Elemente und der Dissoziationsenthalpien notwendig. Wie unsere Tabelle zeigt, sind die Bildungsreaktionen der atomaren, gasförmigen Elemente sehr stark endotherm.

Als Beispiel sei die Frage gestellt, ob bei den Oxyden des Kohlenstoffs das 1. oder 2. O-Atom fester gebunden ist. Unsere Tabellenwerte $\mathfrak{H}_{CO} = -26{,}42$ und $\mathfrak{H}_{CO_2} = -94{,}05$, aus denen mit dem Heßschen Satz $\mathfrak{H}_{CO \rightarrow CO_2} = -67{,}63$ folgt, können unmittelbar keinen Aufschluß geben, denn $\mathfrak{H}_{CO}$ ist ja die Enthalpie der Reaktion

$$C_{(\alpha\text{-Graphit})} + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow CO \tag{63}$$

und $\mathfrak{H}_{CO \rightarrow CO_2}$ die Reaktionsenthalpie von

$$CO + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow CO_2. \tag{64}$$

Verglichen werden müßten jedoch die Reaktionen:

$$C_{(\text{atomar, gasf.})} + O_{(\text{atomar. gasf.})} \rightarrow CO, \tag{65}$$

$$CO + O_{(\text{atomar, gasf.})} \rightarrow CO_2. \tag{66}$$

Da die Bildungsenthalpie von $C_{\text{atomar}}$, also die Verdampfungswärme von Kohlenstoff, infolge des außerordentlich hohen Siedepunktes des Kohlenstoffs noch nicht genau bekannt ist, wurde sie in unserer Tabelle nicht aufgeführt.

Rechnen wir mit dem wahrscheinlichen Wert von $\approx +125$ kcal/Mol, so ergibt sich für die Reaktion (12.65). $\mathfrak{H} \approx -211$ kcal/Mol, für die Reaktion (12.66). $\mathfrak{H} \approx -127$ kcal/Mol. Das erste O-Atom ist also wesentlich fester gebunden. Daß die Verbrennung von Kohlenstoff zum CO mehr Energie liefert als die Verbrennung von CO liegt an der großen Stabilität des festen Kohlenstoffs. Der Abbau des energiereichen Graphit- bzw. Diamantgitters ist bei der ersten Reaktion bilanzbestimmend.

Gleichung (12.62) stimmt formal mit Gleichung (12.40) überein. Wir können deshalb den oben dargestellten Sachverhalt auch anders deuten, indem wir die in der Tabelle aufgeführten Bildungsenthalpien als Absolutwerte der Enthalpien der jeweiligen Verbindungen ansehen. In diesen „absoluten" Enthalpiewerten steckt dann allerdings noch die willkürliche Feststetzung, daß die Enthalpien der Elemente (in dem oben genau definierten Zustand) den Wert Null annehmen sollen. Es ist grundsätzlich gleichgültig, welche der beiden Auffassungen vom Wesen der Tabellenwerte wir uns zu eigen machen wollen. Meist wird allerdings die Vorstellung von den Bildungsenthalpien bevorzugt. (Wie wir später in § 20 sehen werden, verfährt man bei den Entropien gerade umgekehrt, obwohl da die gleichen Verhältnisse vorliegen.)

Wir wollen nun noch ein Beispiel durchrechnen und betrachten dazu die Reaktion (12.64).

Aus den Tabellen entnehmen wir

$$\mathfrak{H}^B_{0\,CO} = -26{,}42\,\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}, \qquad \mathfrak{H}^B_{0\,O_2} = 0, \qquad \mathfrak{H}^B_{0\,CO_2} = -94{,}05. \tag{67}$$

$$\mathfrak{H}_0 = -(-26{,}42) - \frac{1}{2}\cdot 0 + (-94{,}05) = -67{,}63\,\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}. \tag{68}$$

Die Reaktion (12.64) verläuft also ebenfalls stark exotherm. Für die spezifischen Wärmen gilt (Zahlenwerte nach Worobjew, Praktikum der physikalischen Chemie, Verlag Technik, 1956):

$$\left.\begin{aligned} c_{p_{CO}} &= 6{,}25 + 2{,}091\,(10^{-3}\,T) - 0{,}459\,(10^{-3}\,T)^2\,\frac{\text{cal}}{\text{Grad}\cdot\text{Mol}},\\ c_{p_{O_2}} &= 6{,}26 + 2{,}746\,(10^{-3}\,T) - 0{,}770\,(10^{-3}\,T)^2,\\ c_{p_{CO_2}} &= 6{,}85 + 8{,}533\,(10^{-3}\,T) - 2{,}475\,(10^{-3}\,T)^2. \end{aligned}\right\} \tag{69}$$

Diese Interpolationsformeln gelten für einen Temperaturbereich von 300° K bis 2000° K.

Insbesondere ergibt sich bei $T_0 \approx 300°$ K

$$c_{p_0\,CO} = 6{,}84\,\frac{\text{cal}}{\text{Grad}\cdot\text{Mol}}, \qquad c_{p_0\,O_2} = 7{,}01, \qquad c_{p_0\,CO_2} = 9{,}09. \tag{70}$$

(Die Zahlenwerte geben uns Aufschluß über die bei Zimmertemperatur vorhandene Anregung der Schwingungsfreiheitsgrade. Danach tragen beim CO und beim $O_2$ nur Translation und Rotation zur spezifischen Wärme bei, beim $CO_2$ sind dagegen die beiden Knickschwingungen je etwa zur Hälfte angeregt. Vergleiche Tabelle Seite 83.) Für die Reaktion (12.66) gilt

$$a = c_{p\,CO} - \frac{1}{2}\,c_{p\,O_2} + c_{p\,CO_2}. \tag{71}$$

Aus (12.69) folgt

$$a = -2{,}53 + 5{,}069\,(10^{-3}\,T) - 1{,}631\,(10^{-3}\,T)^2\,\frac{\text{cal}}{\text{Grad}\cdot\text{Mol}}. \tag{72}$$

Rechnen wir auf eine Entwicklung nach $(T - T_0)$ um, so erhalten wir

$$a = -1{,}16 + 4{,}090\,[10^{-3}\,(T - T_0)] - 1{,}631\cdot[10^{-3}\,(T - T_0)]^2. \tag{73}$$

Aus (12.72) und (12.73) ergibt sich, daß hier $a$ tatsächlich kleiner ist als jedes einzelne $c_p$. Die Reaktionsenthalpie bei einer beliebigen Temperatur $T$ ist nun

$$\mathfrak{H} = -67{,}63 - 2{,}53 \cdot [10^{-3}(T - T_0)] + 2{,}534 \cdot [(10^{-3}\,T)]^2 - [(10^{-3}\,T_0)]^2 - 5{,}44\,[(10^{-3}\,T)^3 - (10^{-3}\,T_0)^3]\,\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} \quad (74)$$

bzw.

$$\mathfrak{H} = -67{,}63 - 1{,}16\,[10^{-3}\,(T - T_0)] + 2{,}045\,[10^{-3}\,(T - T_0)]^2 - 0{,}544\,[10^{-3}\,(T - T_0)]^3\,\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}. \quad (75)$$

Für 1300° K z. B. ergibt sich aus (12.74) oder (12.75)

$$\mathfrak{H}_{1300} = -67{,}29\,\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}. \quad (76)$$

$|\mathfrak{H}|$ nimmt mit wachsender Temperatur zunächst zu, dann wieder ab.

# II. GLEICHGEWICHTE

## § 13. *Der Begriff des chemischen Gleichgewichtes und die kinetische Ableitung des Massenwirkungsgesetzes*

Die Erfahrung lehrt, daß alle homogenen Reaktionen unvollständig verlaufen. Geht man von einem Gemisch der Ausgangsstoffe aus, so zeigt sich, daß nach Ablauf der Reaktion unter Bildung der Endprodukte die Ausgangsstoffe nicht vollständig verbraucht sind, sondern ein Teil von ihnen übrig bleibt. Ebenso kann man von den reinen Endprodukten ausgehen, wobei sich dann ergibt, daß auch diese nicht unverändert bleiben, sondern in eine mehr oder weniger große Menge der Ausgangsstoffe zerfallen. Diese Tatsache bringt man dadurch zum Ausdruck, daß man in chemischen Reaktionsgleichungen an Stelle des Gleichheitszeichens das Symbol $\rightleftharpoons$ verwendet. Man sagt, es stellt sich zwischen den Ausgangsstoffen und Endprodukten ein chemisches Gleichgewicht ein.

Die Erklärung gibt uns das molekulare Bild: Im Gleichgewichtszustand herrscht nur scheinbar Ruhe. In Wirklichkeit findet fortwährend die Neubildung von Molekülen der Endprodukte aus Molekülen der Ausgangsstoffe und gleichzeitig der Zerfall der Moleküle der Endprodukte in Moleküle der Ausgangsstoffe statt. Die Geschwindigkeit dieser beiden Prozesse, d.h. die Zahl der Moleküle, die in der Zeiteinheit in der einen und in der anderen Richtung reagieren, ist im Gleichgewicht gleich groß, so daß sich die Konzentrationen im Gleichgewicht nicht ändern. Denn in jedem Augenblick verschwinden von jeder Molekülart ebenso viele, wie neue gebildet werden. Legen wir unserer Betrachtung ein einfaches Reaktionsschema zugrunde

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{AB}, \tag{1}$$

so ist also im Gleichgewicht die Reaktionsgeschwindigkeit in Richtung von links nach rechts ebenso groß, wie die Reaktionsgeschwindigkeit von rechts nach links der Gleichung (97). Nimmt man an, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional den Konzentrationen der reagierenden Molekeln ist, so ergibt sich für die beiden Geschwindigkeiten

$$\begin{aligned} \underset{\rightarrow}{V} &= k_1\,[\mathrm{A}]\,[\mathrm{B}], \\ \underset{\leftarrow}{V} &= k_2\,[\mathrm{AB}], \end{aligned} \tag{2}$$

wenn mit den in eckigen Klammern stehenden Symbolen die Konzentrationen

und mit $k_1$ und $k_2$ zwei Proportionalitätsfaktoren bezeichnet werden, die man die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion nennt. Im Gleichgewicht gilt

$$\underset{\rightarrow}{V} = \underset{\leftarrow}{V}, \tag{3}$$

d.h.

$$\frac{[AB]}{[A]\,[B]} = K_c. \tag{4}$$

Die Größe $K_c$ bezeichnet man als Gleichgewichtskonstante, bezogen auf die Konzentration. Setzt man an Stelle der Konzentration in Gasgemischen die Partialdrücke ein, was mit der gleichen Berechtigung geschehen kann, so erhält man eine Gleichgewichtskonstante, die mit $K_p$ bezeichnet wird. Man kann in analoger Weise schließen, daß für eine Reaktionsgleichung des allgemeinen Typus

$$m\mathrm{A} + n\mathrm{B} + \cdots \rightleftharpoons p\mathrm{C} + q\mathrm{D} + \cdots \tag{5}$$

die Gleichgewichtsbedingung lautet

$$\frac{[C]^p\,[D]^q \cdots}{[A]^m\,[B]^n \cdots} = K_c. \tag{6}$$

Für die Reaktion

$$2\,\mathrm{A} \rightleftharpoons \mathrm{A}_2 \tag{7}$$

gilt z.B. die Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{[A_2]}{[A]^2} = K_c. \tag{8}$$

An Stelle der Konzentrationen oder der Partialdrücke kann man auch die Molenbrüche $x_i$ in die Gleichgewichtsbedingung einsetzen. Entsprechend unserer allgemein getroffenen Festsetzung für die Größen $\nu_i$ – stöchiometrische Faktoren der Reaktionsgleichung für linksstehende Stoffe negativ, für rechtsstehende positiv – läßt sich die allgemeine Gleichgewichtsbedingung (6) auch folgendermaßen formulieren:

$$\Pi x_i^{\nu_i} = \text{const.} \tag{9}$$

Die in der Reaktionsgleichung auftretenden stöchiometrischen Faktoren erscheinen also in der Gleichgewichtsformel als Exponenten der Konzentration. Das Massenwirkungsgesetz wurde in dieser Form im Jahre 1867 von GULDBERG und WAAGE aufgestellt und begründet. Bei der Untersuchung der Kinetik chemischer Reaktionen stellte es sich jedoch heraus, daß die Beweisführung von GULDBERG und WAAGE nicht schlüssig ist, da nur in bestimmten Fällen die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen so einfachen Gesetzen gehorcht, wie in (13.2) angenommen war. Daher ist die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes erst durch die thermodynamische Begründung völlig gesichert, die wir VAN T'HOFF verdanken (siehe § 19).

Für Reaktionen ohne Änderung der Molzahlen gilt

$$K_p = K_c. \tag{10}$$

Zum Beispiel werden bei der von BODENSTEIN untersuchten Reaktion

$$H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2\,HJ \tag{11}$$

aus einem Molekül Wasserstoff und einem Molekül Jod (Dampf), d.h. aus zwei Molekülen der Ausgangsstoffe, zwei Moleküle Jod-Wasserstoff gebildet. Die Molzahl ändert sich also nicht. Für $K_c$ gilt

$$\frac{[HJ]^2}{[H_2]\,[J_2]} = K_c. \tag{12}$$

Da

$$c = \frac{n}{V} \tag{13}$$

gilt auf Grund des Gasgesetzes

$$p = \frac{n}{V}\,RT = c\,RT. \tag{14}$$

Man kann also die Partialdrücke von Wasserstoff, Joddampf und Jodwasserstoff aus den Konzentrationen wie folgt berechnen:

$$[H_2] = \frac{1}{RT}\,p_{H_2},$$

$$[J_2] = \frac{1}{RT}\,p_{J_2}, \tag{15}$$

$$[HJ] = \frac{1}{RT}\,p_{HJ}.$$

In Formel (13.12) eingesetzt ergibt sich

$$K_c = \frac{RT \cdot RT \cdot p_{HJ}^2}{p_{H_2} \cdot p_{J_2}\,(RT)^2} = \frac{p_{HJ}^2}{p_{H_2} \cdot p_{J_2}} = K_p. \tag{16}$$

Da dies allgemein gilt, wird hierdurch für Reaktionen ohne Änderung der Molzahl Gleichung (13.10) bewiesen. Analog gilt für Reaktionen mit Änderung der Molzahlen

$$K_p = K_c \cdot (RT)^\delta, \tag{17}$$

wenn $\delta$ die Differenz der Molzahlen zwischen Endprodukten und Ausgangsstoffen ist. Das Massenwirkungsgesetz kann auch mit Vorteil in logarithmischer Form geschrieben werden:

$$2 \log p_{HJ} - \log p_{H_2} - \log p_{J_2} = \log K_p = -p_{K_p}. \tag{18}$$

Wenn die Gleichgewichtskonstanten sehr viel kleiner als 1 sind, bezeichnet man oft den negativen dekadischen Logarithmus durch die Größe $p_K$ (die dann ja positiv wird).

Oft kommt es vor, daß mehrere chemische Gleichgewichte miteinander kombiniert sind. Kombiniert man z.B. folgende Gleichgewichte:

1. Gleichgewicht: $2\,H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,H_2O$,

2. Gleichgewicht: $O_2 + 2\,CO \rightleftharpoons 2\,CO_2$,

so gilt für die beiden Gleichgewichte

$$1.\quad \frac{[H_2O]^2}{[H_2]^2\,[O_2]} = K_1,$$

$$2.\quad \frac{[CO_2]^2}{[O_2]\,[CO]^2} = K_2.$$

Eliminiert man aus beiden Gleichungen $[O_2]$, so erhält man

$$\frac{[H_2]^2\,[CO_2]^2}{[H_2O]^2\,[CO]^2} = \frac{K_2}{K_1} = K^2, \tag{19}$$

d.h. das Quadrat der Gleichgewichtskonstanten der Wassergasreaktion

$$H_2O + CO \rightleftharpoons CO_2 + H_2. \tag{20}$$

Das heißt aber, daß in einer Mischung aus Wasserdampf und Kohlenoxyd nicht nur Wasserstoff und Kohlendioxyd gebildet werden, sondern auch stets eine bestimmte Menge Sauerstoff. Analoge Betrachtungen gelten für den DEACON-Prozeß, der früher zur Herstellung von Chlorgas diente:

$$4\,HCl + O_2 \rightleftharpoons 2\,H_2O + 2\,Cl_2. \tag{21}$$

Die Reaktion des DEACON-Prozesses kann in folgende Teilreaktionen zerlegt werden:

$$1.\quad 2\,H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,H_2O,$$

$$2.\quad 4\,HCl \rightleftharpoons 2\,H_2 + 2\,Cl_2.$$

Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes (13.6) läßt sich im voraus berechnen, welche Ausbeute bei einer Reaktion zu erwarten ist, wenn nur die Massenwirkungskonstante bekannt ist. Man pflegt dabei von den reinen Ausgangsstoffen auszugehen und fragt nun nach der Gleichgewichtskonzentration des Endproduktes. Diese hängt außer von der Massenwirkungskonstante auch noch vom Konzentrationsverhältnis der Ausgangssubstanzen ab. Deshalb soll hier zunächst die Frage beantwortet werden, in welchem Verhältnis die Mengen der Ausgangsstoffe zueinander stehen müssen, damit die Menge des Endproduktes ein Maximum werde.

Als Beispiel wählen wir die Reaktion:

$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,SO_3. \tag{22}$$

Da es sich hierbei um eine Gasreaktion handelt, verwenden wir die Partialdrücke der Reaktionsteilnehmer und schreiben (13.6) in der Gestalt:

$$\frac{p_{SO_3}^2}{p_{SO_2}^2 \cdot p_{O_2}} = K_p. \tag{23}$$

Am Beginn der Reaktion gelte:

$$p_{O_2}^0 + p_{SO_2}^0 = p^0, \tag{24}$$

d.h., es soll überhaupt kein $SO_3$ vorhanden sein. Wenn die Reaktion stattgefunden hat, sind für jedes entstandene Mol $SO_3$ 1/2 Mol $O_2$ und 1 Mol $SO_2$ verschwunden. Im Gleichgewicht gilt also:

$$p_{O_2} = p_{O_2}^0 - \frac{1}{2}\,p_{SO_3} \text{ und } p_{SO_2} = p_{SO_2}^0 - p_{SO_3}. \tag{25}$$

Gleichung (13.24) läßt sich in eine für die Rechnung bequeme Form bringen:

$$p^0 = p_{O_2}^0\left(1 + \frac{p_{SO_2}^0}{p_{O_2}^0}\right) = p_{O_2}^0\,(1 + m); \tag{26}$$

$m$ bedeutet das Verhältnis der Anfangspartialdrücke von $SO_2$ und $O_2$ und ist damit gleich dem Molverhältnis von $SO_2$ zu $O_2$ am Beginn der Reaktion. Aus (13.25) und (13.26) erhält man für die Partialdrücke von $SO_2$ und $O_2$ im Gleichgewicht:

$$p_{O_2} = \frac{1}{1+m}\cdot p^0 - \frac{1}{2}\cdot p_{SO_3} \quad \text{und} \quad p_{SO_2} = \frac{m}{1+m}\cdot p^0 - p_{SO_3}. \tag{27}$$

Setzt man (13.27) in (13.23) ein, erhält man

$$\frac{p_{SO_3}^2}{\left(\frac{m}{1+m}\cdot p^0 - p_{SO_3}\right)^2\left(\frac{1}{1+m}\cdot p^0 - \frac{1}{2}\cdot p_{SO_3}\right)} = K_p \tag{28}$$

oder

$$\left(\frac{m}{1+m}\cdot p^0 - p_{SO_3}\right)^2\left(\frac{1}{1+m}\cdot p^0 - \frac{1}{2}\,p_{SO_3}\right) - \frac{p_{SO_3}^2}{K_p} \equiv F = 0. \tag{29}$$

Um nun das Ausgangsverhältnis $m$ zu finden, für das der Partialdruck des $SO_3$ im Gleichgewicht möglichst groß wird, müssen wir den Differentialquotienten $\frac{dp_{SO_3}}{dm}$ gleich Null setzen.

Da (13.29) eine kubische Funktion in $p_{SO_3}$ ist, die sich nur umständlich nach $p_{SO_3}$ auflösen läßt, gehen wir folgendermaßen vor: Von der Funktion (13.29) wird das totale Differential gebildet, das, da $F = 0$ ist, ebenfalls gleich Null sein muß:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial p_{SO_3}}\right)_m \cdot d_{p_{SO_3}} + \left(\frac{\partial F}{\partial m}\right)_{p_{SO_3}} \cdot dm = 0 \tag{30}$$

oder

$$\left(\frac{\partial F}{\partial p_{SO_3}}\right)_m \cdot \frac{d_{p_{SO_3}}}{dm} + \left(\frac{\partial F}{\partial m}\right)_{p_{SO_3}} = 0. \tag{31}$$

$\frac{d_{p_{SO_3}}}{dm}$ ist dann gleich Null, wenn

$$\left(\frac{\partial F}{\partial m}\right)_{p_{SO_3}} = 0 \tag{32}$$

ist.

Wir haben also (13.29) bei konstantem $p_{SO_3}$ nach $m$ zu differenzieren und erhalten:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial m}\right)_{p_{SO_3}} = -\frac{p_0}{(1+m)^2}\left(\frac{m}{m+1}\,p_0 - p_{SO_3}\right)\cdot\frac{m-2}{m+1}\cdot p_0 = 0. \tag{33}$$

Diese Gleichung wird dann erfüllt, wenn

$$m - 2 = 0, \tag{34}$$

also

$$m = 2 \tag{35}$$

ist. $\left(\text{Der Fall } \frac{m}{m+1}\cdot p_0 - p_{SO_3} = 0 \text{ ist ohne Interesse.}\right)$ $m = \frac{p^0_{SO_2}}{p^0_{O_2}} = 2$ bedeutet, daß das Molverhältnis von $SO_2$ und $O_2$ am Anfang der Reaktion dem stöchiometrischen Verhältnis entsprechen muß, wenn die Ausbeute an $SO_2$ ein Maximum erreichen soll. Dieses Ergebnis gilt ganz allgemein: *Ein Stoff wird dann in maximaler Menge gebildet, wenn die Ausgangssubstanzen in stöchiometrischen Mengen vorliegen.*

Das gilt jedoch, wie die Ableitung zeigt, nur im Vergleich mit allen solchen Ausgangsgemischen, die in der Gesamtmolzahl übereinstimmen. In unserem Beispiel ist die Ausbeute bei einer Reaktion von 20 Molen $SO_2$ mit 10 Molen $O_2$ größer als bei einer Reaktion von 15 Molen $SO_2$ mit 15 Molen $SO_2$. Dagegen wird natürlich mehr $SO_3$ gewonnen, wenn 200 Mole $SO_2$ mit 10 Molen $O_2$ reagieren; andererseits ist bei einer Gesamtmolzahl von 210 die Ausbeute am größten, wenn 140 Mole $SO_2$ mit 70 Molen $O_2$ reagieren. *Unsere „maximale" Menge wird also bei minimalstem Einsatz an Ausgangssubstanz erreicht.*

Diese maximale Menge oder die Ausbeute läßt sich folgendermaßen berechnen: Wir gehen wieder vom $SO_3$-Gleichgewicht aus und setzen:

$$\frac{p_{SO_3}}{p} = x \quad \text{oder} \quad p_{SO_3} = x\cdot p; \tag{36}$$

mit $p = p_{SO_3} + p_{SO_2} + p_{O_2}$ als gesamtem Gleichgewichtsdruck. $x$ ist also das Molverhältnis des $SO_3$ im Gleichgewicht. Ferner gilt:

$$\frac{p_{SO_2}}{p} + \frac{p_{O_2}}{p} = 1 - x. \tag{37}$$

Wenn wir am Anfang der Reaktion $\frac{p^0_{SO_2}}{p^0_{O_2}} = 2$ gesetzt haben, dann kann sich im Laufe der Reaktion dieses Verhältnis nicht mehr ändern (falls keine Nebenreaktionen stattfinden). Es gilt also auch für die Gleichgewichtspartialdrücke: $\frac{p_{SO_2}}{p_{O_2}} = 2$. Damit wird aus (13.37)

$$\frac{p_{O_2}}{p} = \frac{1}{3}(1 - x) \tag{38}$$

und

$$\frac{p_{SO_2}}{p} = \frac{2}{3}(1 - x). \tag{39}$$

Wenn man die Gleichgewichtspartialdrücke der Reaktionsteilnehmer aus (13.36), (13.38) und (13.39) ausrechnet und in (13.23) einsetzt, erhält man

$$\frac{x^2}{(1 - x)^3} = \frac{4}{27} K_p \cdot p. \tag{40}$$

Bei sehr kleinen Ausbeuten (für sehr kleine $K_p$ oder $p$) kann man im Nenner $x$ gegen 1 vernachlässigen:

$$x \approx \frac{2}{3}\sqrt{\frac{K_p \cdot p}{3}}. \tag{41}$$

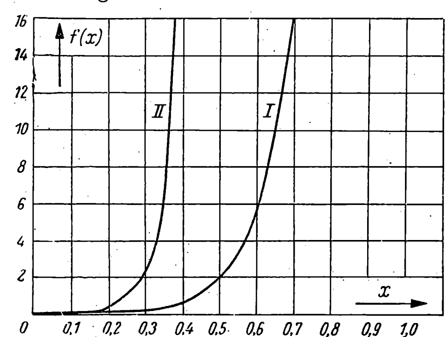



Abb. 33. Darstellung der Funktionen

$$\text{I: } f(x) = \frac{x^2}{(1 - x)^3};$$

$$\text{II: } f(x) = \frac{x^2}{\left(0{,}781 - \frac{x}{2}\right)\left(0{,}21 - \frac{x}{2}\right)}$$

In *Abbildung 33*, Kurve I, ist

$$f(x) \equiv \frac{x^2}{(1 - x)^3}$$

gegen $x$ aufgetragen. Man erkennt, daß zunächst relativ kleine Änderungen von

$$f(x) = \frac{4}{27} K_p \cdot p$$

große Änderungen von $x$ bewirken; hernach ändert sich aber die Ausbeute auch bei sehr großer Variation nur wenig. $f(x)$ ist dem Druck direkt proportional, und da mit wachsendem $f(x)$ auch $x$ wächst, wie aus Abbildung 33 ersichtlich ist, kann man die Ausbeute der Reaktion $2\,SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,SO_3$ durch Erhöhung des Druckes steigern. Gleichung (13.40) enthält also das LE CHATELIERsche Prinzip vom „kleinsten Zwang". (Bei höheren Drücken ist $K_p$ nicht mehr unabhängig vom Druck, und zwar nimmt $\log K_p$ mit wachsendem Druck annähernd linear mit dem Druck zu. Dieser Effekt beruht darauf, daß man bei den entsprechenden Drücken die Wechselwirkungskräfte zwischen den Gasmolekülen nicht mehr vernachlässigen darf: Das Gasgemisch verhält sich nicht mehr ideal.)

Gleichung (13.40) ist eine kubische Gleichung; sie läßt sich zwar noch geschlossen lösen, dieses Verfahren ist aber umständlich. Man löst sie am besten graphisch, indem man $\log(f(x))$ gegen $x$ aufträgt. (Man wählt diese Darstellungsform, da sich $f(x)$ über mehrere Zehnerpotenzen ändert, wenn $x$ die Werte von 0 bis 1 durchläuft.) In dieser Form ist Gleichung (13.40) in *Abbildung 34* dargestellt.

In der folgenden Tabelle sind die von BODENSTEIN und POHL (Z. f. Elektrochemie 11, 373 (1905)) gemessenen $K_p$-Werte bei 1 at Druck in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben; ferner sind die aus der *Abbildung 34* abgelesenen Ausbeuten $x$ aufgeführt:

| $t\,°C$ | 400 | 528 | 627 | 727 | 832 | 897 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $K_p$ | $2{,}32 \cdot 10^{+4}$ | $9{,}81 \cdot 10^{+2}$ | $4{,}28 \cdot 10^{+1}$ | 3,44 | $3{,}94 \cdot 10^{-1}$ | $1{,}28 \cdot 10^{-1}$ |
| $100 \cdot x$ | 93,7 | 81 | 60,6 | 38,1 | 19,1 | 18,9 |

Die Ausbeute nimmt also mit steigender Temperatur stark ab. Bei der technischen katalytischen Oxydation von $SO_2$ sollte man deshalb vorteilhaft bei niedrigen Temperaturen arbeiten. Die Einstellung des Gleichgewichtes verläuft jedoch unterhalb 200° C außerordentlich langsam. Man arbeitet deshalb an Platinkontakten bei 400° C. Die Reaktion verläuft dann schnell genug, und die Ausbeute beträgt 93,7% bei Atmosphärendruck, so daß man auf eine Druckerhöhung verzichten kann. (Verdoppelung des Druckes hätte eine Steigerung der Ausbeute um nur etwa 1,5% zur Folge.)

Das Gleichgewicht

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,NO \tag{42}$$

spielt in der Technik und Natur eine große Rolle: In der Technik bei der katalytischen Luftverbrennung und in der Natur als Stickstofflieferant für den Boden. Wir wollen mit

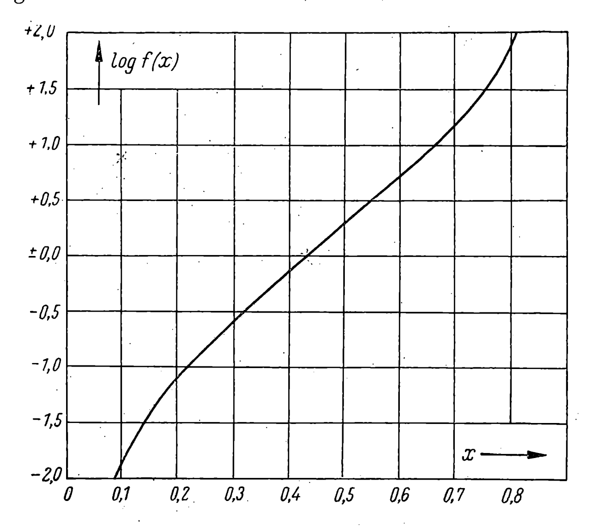



Abb. 34. Darstellung der Funktion:

$$\frac{x^2}{(1-x)^3} = \frac{4}{27} K_p - P$$

Hilfe des Massenwirkungsgesetzes (13.6) die Ausbeute an NO berechnen, die wir im Gleichgewicht erwartet haben, wenn wir als Ausgangssubstanz Luft wählen. Das Massenwirkungsgesetz lautet für diese Reaktion

$$\frac{p_{NO}^2}{p_{N_2} \cdot p_{O_2}} = K_p. \tag{43}$$

Bekanntlich besteht Luft aus 78,08 Vol. % $N_2$ und 20,95 Vol. % $O_2$.

In Mischungen idealer Gase sind aber (vgl. § 11) die Volumenprozente gleich den Molprozenten, den hundertfachen Molenbrüchen. Dann ist also

$$\frac{p_{N_2}^0}{p} = 0{,}781 \quad \text{und} \quad \frac{p_{O_2}^0}{p} = 0{,}210. \tag{44}$$

Wenn sich das Gleichgewicht zwischen Luft und Stickstoff eingestellt hat, dann ist, wie aus der Reaktionsgleichung folgt, für jedes entstandene NO je ein halbes $N_2$ und $O_2$ verschwunden. Bezeichnet man nun den Molenbruch des NO mit $x$, dann gilt im Gleichgewicht:

$$\frac{p_{NO}}{p} = x; \quad \frac{p_{N_2}}{p} = \frac{p^0_{N_2}}{p} - \frac{x}{2}; \quad \frac{p^0_{O_2}}{p} = \frac{p_{O_2}}{p} - \frac{x}{2}; \qquad (45)$$

a) $N_2$ | $O_2$

b) Luft

Abb. 35. Zusammensetzung der Luft

daraus folgt:

$$p_{NO} = x \cdot p,$$
$$p_{N_2} = \left(\frac{p^0_{N_2}}{p} - \frac{x}{2}\right) \cdot p = \left(0{,}781 - \frac{x}{2}\right) \cdot p, \qquad (46)$$
$$p_{O_2} = \left(\frac{p^0_{O_2}}{p} - \frac{x}{2}\right) \cdot p = \left(0{,}210 - \frac{x}{2}\right) \cdot p.$$

Setzt man (13.46) in (13.43) ein, so erhält man:

$$\frac{x^2}{\left(0{,}781 - \frac{x}{2}\right)\left(0{,}210 - \frac{x}{2}\right)} = K_p. \qquad (47)$$

Auf der *Abbildung 33* stellt Kurve II $f(x) = \frac{x^2}{\left(0{,}781 - \frac{x}{2}\right)\left(0{,}210 - \frac{x}{2}\right)}$ dar; sie steigt viel steiler an als Kurve I und hat bei $x = 0{,}420$ eine Unstetigkeitsstelle, denn die Ausbeute an NO kann ja nicht größer werden, als es dem Ausgangsstoff mit der kleinsten Konzentration entspricht.

Gleichung (13.47) ist eine quadratische Gleichung in bezug auf $x$ und kann deshalb leicht gelöst werden. Für kleine $x$ gilt wieder:

$$x \approx \sqrt{0{,}781 \cdot 0{,}210 \cdot K_p}\,. \qquad (48)$$

In nachstehender Tabelle sind die $K_p$-Werte bei verschiedenen Temperaturen nebst den dazugehörenden Ausbeuten wiedergegeben (nach W. NERNST, Z. anorgan. Chemie 49, 226 (1906)):

| $t$° C | 1227° | 1727° | 2227° | 2727° |
|---|---|---|---|---|
| $K_p \cdot 10^6$ | 6,15 | 234 | 2070 | 8650 |
| $100 \cdot x$ | 0,10 | 0,61 | 1,79 | 3,57 |

Zum Schluß soll noch darauf aufmerksam gemacht werden, daß auf der rechten Seite von Gleichung (13.47) der Gesamtdruck $p$ nicht wie in Gleichung (13.40) erscheint. Auch

das läßt sich aus dem LE CHATELIERschen Prinzip schließen: Die Reaktion verläuft ohne Änderung der Molzahl, das Gesamtvolumen bleibt konstant, und infolgedessen bedeutet eine Druckerhöhung keinen Zwang für das System.

### *§ 14. Vorbemerkung über die treibende Kraft bei chemischen Reaktionen*

Wie in § 12 dargelegt wurde, ist der Ablauf einer chemischen Reaktion stets mit einem Wärmeeffekt verbunden. Je nachdem in welcher Richtung der Reaktionsgleichung die chemische Reaktion verläuft, ist dieser Wärmeeffekt positiv oder negativ. Die Reaktionsrichtung ist durch die Anfangskonzentrationen festgelegt. Der Endzustand ist immer das chemische Gleichgewicht. Hieraus geht hervor, daß chemische Reaktionen freiwillig sowohl endotherm als auch exotherm verlaufen können. (Wenn eine chemische Reaktion exotherm verläuft, so entzieht sie der Umgebung Wärme. Wenn dies nicht möglich ist (adiabatischer Prozeß), so kühlen sich die reagierenden Substanzen während der Reaktion ab.) Früher glaubte man, daß eine chemische Reaktion immer in der Richtung verläuft, in welcher Wärme freigesetzt wird. Man hielt die Größe der freiwerdenden Wärmemenge für ein Maß der treibenden Kraft der Reaktion, d.h. für ein Maß der Affinität zwischen den reagierenden Atomen oder Molekülen. Diese einfachen Überlegungen beweisen aber, daß der bei einer chemischen Reaktion auftretende Wärmeeffekt kein Maß für die treibende Kraft der Reaktion sein kann.

Zweifellos ist die Änderung der inneren Energie der Reaktionspartner (im Sinne des § 12) von großer Bedeutung. Für die Richtung einer chemischen Reaktion muß aber offenbar außer der Reaktionsenergie bzw. -Enthalpie noch eine weitere thermodynamische Zustandsgröße mitbestimmend sein. Es liegt die Annahme nahe, daß diese thermodynamische Zustandsgröße mit der besonderen Struktur der verschiedenen chemischen und physikalischen Zustände zusammenhängt. Bei chemischen Reaktionen ändert sich ja nicht nur der Energieinhalt der beteiligten Stoffe, sondern auch deren Qualität. Verschiedene Verbindungen der gleichen Elemente, z.B. Wasser ($H_2O$) und Wasserstoffperoxyd ($H_2O_2$) unterscheiden sich nicht nur durch ihren verschiedenen Energieinhalt und durch das verschiedene Mengenverhältnis von Wasserstoff und Sauerstoff, sondern auch durch die charakteristischen chemischen Eigenschaften der beiden Verbindungen. Die quantitative Änderung des Energieinhaltes und der chemischen Zusammensetzung bedeutet also stets auch eine entscheidende *qualitative* Änderung des materiellen Zustandes. Der Energieunterschied zweier Stoffe charakterisiert nur eine bestimmte Seite des Unterschieds zwischen ihnen in einem einheitlichen quantitativen Maß. Die besondere Natur der Stoffe, ihre innere Struktur und Qualität kann aber in einem einzigen quantitativen Maß nicht zum Ausdruck kommen. Hier gilt das allgemeine dialektische Gesetz des Umschlagens der Quantität in die Qualität. Jede neue Qualität birgt in sich neue besondere Eigentümlichkeiten und Gesetzmäßigkeiten, die in der vorhergehenden Ausgangsstruktur nicht enthalten sind. Die Thermodynamik offenbart aber auch umgekehrt das Umschlagen der Qualität in Quantität. Es zeigt sich nämlich, daß sich gewisse Besonderheiten der inneren Struktur, die für die

Richtung eines chemischen Prozesses bestimmend sind, wiederum in einem einheitlichen Maß zum Ausdruck bringen lassen, welches man *Entropie* nennt.

Nach diesen Betrachtungen ergibt sich, daß der erste Hauptsatz (Energiesatz) keinerlei Aufschluß darüber gibt, in welcher Richtung ein natürlicher Vorgang *wirklich* verlaufen wird. Diese Feststellung beschränkt sich nicht auf chemische Vorgänge, sondern gilt *allgemein*. Der erste Hauptsatz betrifft nur die Energiebilanz eines Vorganges und erklärt, daß sich bei keinem Vorgang die Summe aller Energien ändern kann. Im folgenden Paragraphen behandeln wir ein entscheidendes Prinzip der Thermodynamik, durch welches es möglich wird, die Ursache dafür zu erkennen, warum chemische und thermische Prozesse stets in einer ganz bestimmten Richtung ablaufen.

## *§ 15. Der zweite Hauptsatz*

Im folgenden werden wir die grundlegenden Gedanken, die zum zweiten Hauptsatz führen, in einzelnen Schritten darlegen.

I

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik ist ebenso wie der erste Hauptsatz ein allgemeiner Erfahrungssatz. Dies besagt, daß keine einzige Erfahrungstatsache bekannt ist, die mit den Hauptsätzen nicht in Einklang wäre. Wie alle allgemeinen Gesetzmäßigkeiten, stellen die Hauptsätze umfassende Abstraktionen aus zahllosen Einzelerfahrungen dar. Das Bestehen allgemeiner Gesetzmäßigkeiten in der Natur äußert sich eben darin, daß die mannigfaltigsten und verschiedensten Naturerscheinungen in gewissen wesentlichen Grundzügen doch übereinstimmen. Die Erscheinungen der Natur sind zwar alle voneinander verschieden, in gewissen Hinsichten stimmen sie aber in gesetzmäßiger Weise überein.

II

Entscheidend für die theoretische Begriffsbildung des zweiten Hauptsatzes ist die Unterscheidung zwischen reversiblen und irreversiblen Prozessen. Unter einem irreversiblen Prozeß versteht man eine Veränderung eines Systems, die ohne äußere Eingriffe in das System auf keine Art und Weise wieder rückgängig gemacht werden kann. Zum Beispiel ist der Temperaturausgleich durch Wärmeleitung ein irreversibler Prozeß. Denn es ist undenkbar, wie schon in § 1 dargelegt, daß Wärme von einem kälteren Körper von selbst zu einem wärmeren Körper fließt. Dies würde nämlich bedeuten, daß bei den Zusammenstößen mit den Molekülen des kälteren Körpers, deren kinetische Energie im Durchschnitt kleiner ist als die kinetische Energie der Moleküle des wärmeren Körpers, trotzdem im Bruttoergebnis mehr Energie auf die Moleküle des wärmeren Körpers übertragen wird als umgekehrt. Auch die Umwandlung von mechanischer Arbeit in Wärme durch Reibung ist ein irreversibler Prozeß, der aus dem gleichen Grunde nur in einer Richtung ablaufen kann.

Bei einem reversiblen Prozeß jedoch treten als Folge der vor sich gehenden Veränderung innerhalb des Systems bestimmte Wirkungen ein, die ihrerseits befähigt sind, den Vorgang wieder rückgängig zu machen. Betrachten wir hierzu zwei Beispiele:

1. *Das ideale Pendel.* Bei jeder Schwingung des Pendels hebt und senkt sich die Pendelmasse um die Höhendifferenz $\Delta h$ (*Abbildung 36*). Das bedeutet, daß die potentielle Energie der Masse zwischen einem Minimum und einem Maximum schwankt. Gleichzeitig ändert sich während der Schwingung ständig die kinetische Energie des Körpers. Die Geschwindigkeit ist beim Durchgang durch die Null-Lage (tiefster Punkt) am größten, hingegen an den Wendepunkten der Pendelbewegung (den beiden höchsten Punkten) Null. Es tritt also eine periodische Umwandlung von potentieller Energie in kinetische und umgekehrt ein. Der Vorgang, durch den die potentielle Energie herabgesetzt wird, hat eine Wirkung, nämlich die Entstehung von kinetischer Energie, die ihrerseits verursacht, daß der ursprüngliche Vorgang (das Herabfallen des Pendels) wieder rückgängig gemacht wird, d.h. das Pendel wieder in seine ursprüngliche Höhe gehoben wird. Das ist aber das wesentliche Charakteristikum eines reversiblen Prozesses. Es ist bekannt, daß bei einem wirklichen Pendel die Amplitude und damit $\Delta h$ ständig abnimmt. Die Ursache hierfür ist die Reibung des Pendels in seinem Lager und an der Luft. Ein kleiner Teil der Pendelenergie geht also fortwährend durch Reibung in Wärme über. Dies ist aber ein irreversibler Vorgang. Demnach ist die Bewegung eines „idealen“ reibungslosen Pendels ein völlig reversibler Prozeß, während ein wirkliches Pendel teilweise irreversibel arbeitet.

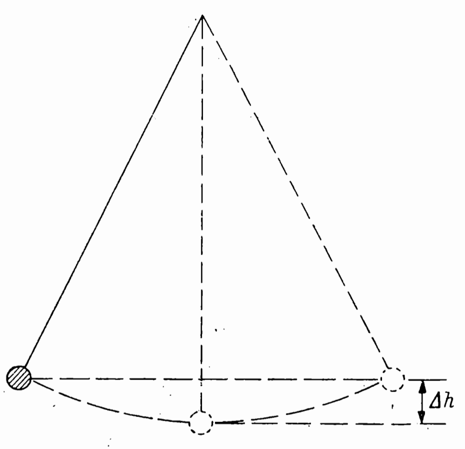


Abb. 36. Ideales Pendel

2. *Die isotherme Expansion eines idealen Gases.* Wie in § 8 dargelegt wurde, beträgt die Arbeitsleistung bei der isothermen Expansion eines idealen Gases

$$A = -Q = -nRT \ln \frac{v_2}{v_1}. \tag{1}$$

Wir wollen für die isotherme Expansion eines idealen Gases den in *Abbildung 37* dargestellten Apparat benutzen. Der Zylinder mit Kolben befindet sich in einem Wärmebehälter sehr großer Ausdehnung. Der äußere Druck sei Null. Der Kolben des Zylinders ist durch seine Pleuelstange mit einem Rad verbunden, auf dessen Achse eine besonders berechnete Kurvenscheibe angebracht ist. Über die Kurvenscheibe ist ein Faden gelegt, an dessem Ende das Gewicht $G$

befestigt ist. Die Kurvenscheibe wurde so berechnet, daß in jeder Stellung des Kolbens die von dem Gasdruck auf den Kolben ausgeübte Kraft ebenso groß ist, wie die von dem Gewicht auf den Kolben entgegengesetzt wirkende Kraft. Wir können also Kolben und Gewicht in jede beliebige Stellung bringen, stets herrscht völliges Gleichgewicht aller Kräfte. Der Hebelarm, über welchen das Gewicht auf die Pleuelstange wirkt, ist infolge der Kurvenscheibe um so kleiner, je größer das Volumen des Gases ist. Wir bringen nun diese Maschine in ihre Ausgangslage, in welcher das Gas auf ein kleines Volumen $v_1$ komprimiert ist. Entsprechend den dargelegten Bedingungen steht die Maschine still. Sodann verringern wir das Gewicht $G$ um den unendlich kleinen Betrag $dG$. Wenn die Maschine vollkommen reibungslos arbeitet, dann wird sich nun der Kolben mit einer kleinen Geschwindigkeit bewegen, und das Gas wird expandieren. Gleich-

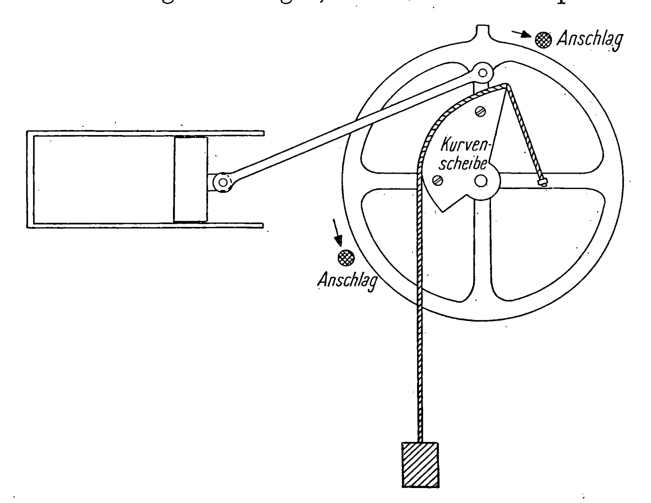



Abb. 37. Isotherme und reversible Expansionswärmekraftmaschine

zeitig wird das Gewicht gehoben. Am Ende des Versuchs, bei Erreichung des Volumens $v_2$ ist das Gewicht um die Strecke $H$ gehoben. Die potentielle Energie des Gewichtes hat also um einen bestimmten Betrag zugenommen. Eine diesem Energiebetrag entsprechende Wärmemenge ist aus dem unendlichen Wärmereservoir entnommen worden und hat sich vollständig in mechanische potentielle Energie des gehobenen Gewichtes umgewandelt. Sodann stellen wir das ursprüngliche Gewicht $G$ durch Hinzufügen von $dG$ wieder her und erhöhen noch das Gewicht durch ein weiteres unendlich kleines Übergewicht $dG$. Nun wird sich der eben beschriebene Vorgang wieder in umgekehrter Richtung abspielen. Das Gewicht fällt, das Gas wird komprimiert, die dem Wärmebehälter entzogene Energiemenge wird ihm wieder zufließen, die potentielle Energie des Gewichtes geht vollständig wieder in Wärmeenergie über. Der ganze Vorgang ist vollständig reversibel, wenn die Gewichtsdifferenz $dG$ wirklich unendlich klein ist. Es ist natürlich klar, daß der Vorgang gar nicht ablaufen kann, wenn

das Übergewicht unendlich klein ist, da zur Bewegung von Kolben und Gewicht eine bestimmte, wenn auch noch so kleine Kraft notwendig ist. Nach jedem solchen Versuch wird sich also die Anzahl der unten liegenbleibenden Gewichtsbeträge $d\,G$ um zwei $d\,G$ vermehren. Das heißt, für den wirklichen Ablauf des Prozesses ist es erforderlich, daß fortwährend aus einem Reservoir an $d\,G$-Beträgen, welches sich in der oberen Stellung des Gewichtes $G$ befindet, einzelne $d\,G$-Beträge entnommen werden, die auf die untere Stellung des Gewichtes herabbefördert werden. Jeder wirklich ablaufende Vorgang der in *Abbildung 19* dargestellten Art ist also in einem kleinen Umfange irreversibel. Er ist es um so mehr, je schneller und mit je mehr Reibung die Maschine arbeitet, da dann stets entsprechende Beträge mechanischer Energie irreversibel in Wärme umgewandelt werden.

III

Wie die Darlegungen zu Abbildung 37 erkennen lassen, ist die wesentliche Bedingung eines vollständig reversiblen Prozesses die ständige Gleichheit von Kraft und Gegenkraft, d. h., bei einem reversiblen Prozeß werden nacheinander lauter Gleichgewichtszustände durchlaufen. Gleichzeitig geht aus unserem Versuch hervor, daß bei einem streng reversiblen Prozeß die durch Umwandlung von Wärme in Arbeit gewonnene Menge mechanischer Energie am größten ist. Je mehr der Prozeß in Wirklichkeit irreversibel ist, um so kleiner ist die gewonnene Menge mechanischer Energie und damit die bei dem ganzen Vorgang in mechanische Energie übergehende Wärmemenge. Gesetzt den Fall, es würde sich irgendein Naturvorgang finden lassen, durch den ein irreversibler Vorgang rückgängig gemacht werden kann, durch den es z. B. möglich wäre, durch Reibung erzeugte Wärme wieder in mechanische Energie zurückzuverwandeln, so würde es möglich sein, jeden beliebigen irreversiblen Prozeß mit Hilfe dieses Vorganges wieder rückgängig zu machen und dadurch alle irreversiblen Prozesse reversibel zu machen.

IV

Die allgemeine Erfahrung, die dem zweiten Hauptsatz zugrundeliegt, wird durch folgenden Satz zum Ausdruck gebracht:

*Es ist unmöglich, eine Maschine zu konstruieren, die weiter nichts bewirkt als die Abkühlung eines Wärmereservoirs und die Hebung einer Last.*

Wir wollen uns mit den Eigenschaften einer solchen nach dem zweiten Hauptsatz unmöglichen Wärmekraftmaschine näher beschäftigen:

1. Mit Hilfe dieser Maschine wäre es möglich, durch Reibung erzeugte Wärme wieder in mechanische Energie zurückzuverwandeln. Denn: Bei der Umwandlung von mechanischer Energie in Wärme durch Reibung geschieht ja *weiter nichts*, als Senkung einer Last und Erwärmung eines Wärmereservoirs. Unser allgemeiner Satz besagt aber, daß die einfache Umkehrung dieses Vorganges nicht möglich ist. Das heißt: Unser allgemeiner Satz ist nur ein anderer Ausdruck für die Tatsache, daß die Erzeugung von Wärme durch Reibung ein irreversibler Vorgang ist.

2. Wenn es möglich wäre, entgegen dem zweiten Hauptsatz eine solche durch ihn verbotene Wärmekraftmaschine zu konstruieren, so hätte diese Maschine einen außerordentlich großen praktischen Wert. Diese Maschine wäre gleichzeitig Wärmekraftmaschine und Kältemaschine. Wenn wir diese Maschine in ein Schiff einbauen, so könnte das Schiff dadurch angetrieben werden, daß die nahezu unbegrenzt zur Verfügung stehende Wärmeenergie des Weltmeeres in mechanische Energie verwandelt wird, die das Schiff treibt. Für den Betrieb von Schiffen wäre also kein Treibstoff erforderlich. Übrigens würde sich bei diesem Verfahren das Weltmeer auch keineswegs fortlaufend abkühlen, da ja die dem Meer entzogene Wärmeenergie durch die Reibung des Schiffes und seiner Schraube wieder in Wärmeenergie zurückverwandelt wird. Im Dauerbetrieb würde also die Temperatur des Weltmeeres nicht erniedrigt werden, sondern konstant bleiben. Nur ein kleiner Betrag, nämlich die mittlere kinetische Energie der in Bewegung befindlichen Schiffe, würde der gesamten inneren Energie des Meeres entzogen bleiben. Eine solche Maschine wäre auch im Haushalt sehr praktisch. Sie wäre nämlich gleichzeitig eine Kühlmaschine und eine Wärmekraftmaschine. Wenn man irgendeinen Vorgang in der Natur entdecken würde, der dem zweiten Hauptsatz widerspricht, so könnte man mit seiner Hilfe einen Kühlschrank konstruieren, der gleichzeitig Strom zur Heizung und Beleuchtung der Wohnung liefern würde. Dieses Beispiel macht die Richtigkeit des zweiten Hauptsatzes besonders anschaulich. Die Besonderheit des zweiten Hauptsatzes zeigt sich darin, daß die durch ihn verbotene Maschine nicht im Widerspruch zum ersten Hauptsatz steht. Der erste Hauptsatz stellt nur fest, daß bei allen Naturvorgängen die Summe aller Energien unverändert bleibt. Nach dem ersten Hauptsatz ist ein sogenanntes Perpetuum mobile 1. Art unmöglich. Dies wäre eine Maschine, die unaufhörlich Energie liefert, ohne eine Energiequelle zu besitzen. Die Maschine, die kein Perpetuum mobile im Sinne des ersten Hauptsatzes, aber nach dem zweiten Hauptsatz unmöglich ist, wird deshalb auch als Perpetuum mobile 2. Art bezeichnet.

## *§ 16. Die Entropie*

Der zweite Hauptsatz verbietet *nicht* die verlustlose Umwandlung einer Wärmemenge in Arbeit, sondern nur einen Vorgang, bei welchem *weiter nichts* geschieht als das Verschwinden einer Wärmemenge und das Auftreten einer entsprechenden Menge mechanischer oder anderer Energien. Bei der isothermen Expansion eines idealen Gases z.B. wird die dem Wärmebehälter entzogene Wärmemenge völlig in Arbeit umgewandelt. *Außerdem* aber hat sich das Volumen des Gases vergrößert. Sieht man von der unvermeidlichen teilweisen Irreversibilität ab, so stellt ein Preßluftmotor eine solche „Wärmekraftmaschine" dar, deren gesamte Arbeitsleistung aus der Wärmeenergie der Umgebung bestritten wird. Allerdings wird die der Umgebung entzogene Wärme wieder vollkommen zurückerstattet, wenn – mit Hilfe eines Kompressors – die Druckbehälter des Preßluftmotors wieder aufgefüllt werden. Wenn auch Preßluftmotoren als Antriebsmaschinen in feuergefährdeten Betrieben große prak-

tische Bedeutung besitzen, so kann man sie deshalb als Wärmekraftmaschinen im praktischen Sinne des Wortes nicht bezeichnen. Denn im Grunde wird bei den Preßluftmotoren nur bereits vorhandene mechanische Energie vorübergehend reversibel in Wärme verwandelt, um dann auf dem gleichen Wege in umgekehrter Richtung wiederum als mechanische Energie zurückgewonnen werden zu können.

Mit Hilfe einer eigentlichen Wärmekraftmaschine ist es aber möglich, die Wärmeenergie eines Brennstoffes in mechanische Energie zu verwandeln. Dies ist z.B. in folgender Weise möglich:

Die bei der Verbrennung des Brennstoffes (oder bei irgendeinem anderen wärmeliefernden Vorgang, z.B. Zerfall eines Kern-„Brennstoffs") freiwerdende Wärme wird einem Wärmebehälter zugeführt, wodurch dessen Temperatur gegenüber der Umgebung erhöht wird. Man läßt nun einen Vorgang vor sich gehen, durch welchen außer der Abkühlung dieses Wärmereservoirs und der Leistung einer Arbeit noch ein Teil der dem erwähnten Reservoir entzogenen Wärmemenge einem beliebig großen Wärmereservoir zufließt, welches sich auf der Temperatur der Umgebung befindet. Wenn dem erwähnten Reservoir (Temperatur $T_1$) die Wärmemenge $Q_1 (> 0)$ entzogen wird, ein Arbeitsbetrag $|A| (A < 0)$ gewonnen wird und dem auf Umgebungstemperatur befindlichen Reservoir (Temperatur $T_2$) die Wärmemenge $Q_2 (< 0)$ zufließt, so gilt offenbar nach dem ersten Hauptsatz:

$$A = -Q_1 - Q_2. \tag{1}$$

Einen solchen Vorgang können wir nur mit Hilfe eines „Arbeitsmittels" durchführen, welches gestattet, dem einen Behälter fortlaufend Wärmebeträge zu entnehmen und dem anderen zuzuführen und gleichzeitig – wenn überhaupt möglich – dabei Arbeitsbeträge zu gewinnen. Der Prozeß werde vollkommen reversibel durchgeführt. Außerdem muß sich das Arbeitsmittel am Ende jedes Zyklus wieder im Anfangszustand befinden, da wir andere bleibende Veränderungen als den Wärmetransport und die Leistung von Arbeit nicht zulassen wollen. Ein solcher Vorgang ist also ein „Kreisprozeß", bei welchem das Arbeitsmittel nacheinander periodisch immer wieder die gleichen Zustände in bestimmter Reihenfolge durchläuft.

Die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten einer solchen Maschine wurden zuerst in genialer Weise von Sadi Carnot analysiert. Er schuf damit die Grundlagen für den zweiten Hauptsatz, bevor noch der erste Hauptsatz formuliert war. Carnots Überlegungen lassen sich an Hand des nach ihm benannten „Carnotschen Kreisprozesses" darstellen:

Als Wärmetransportmittel und Arbeitsmittel dient ein Mol eines idealen Gases, welches in einem Zylinder mit beweglichem Kolben eingeschlossen ist. Wir führen folgende Einzelschritte durch (siehe *Abbildung 38*):

a) Bei der Temperatur $T_1$ dehnt sich das Gas isotherm und reversibel vom Volumen $v_1$ auf das Volumen $v_2$ aus.

b) Der Kolben mit Zylinder wird von dem Wärmereservoir getrennt. Dann expandiert das Gas unter Arbeitsleistung adiabatisch (ohne daß Wärme von

außen zu- oder nach außen abfließen kann) vom Volumen $v_2$ auf das Volumen $v_3$, wobei die Temperatur auf den Wert $T_2$ sinkt.

c) Dann wird der Zylinder in das Wärmereservoir $T_2$ gebracht und dort das Gas isotherm und reversibel auf das Volumen $v_4$ komprimiert, wobei ein bestimmter Wärmebetrag dem Wärmereservoir zufließt.

d) Das Volumen $v_4$ ist so gewählt, daß bei nun folgender adiabatischer Kompression des Gases vom Volumen $v_4$ auf das ursprüngliche Volumen $v_1$ und die Temperatur des Gases wieder auf $T_1$ steigt. Das Gas befindet sich also nach Durchführung dieses völlig reversiblen Prozesses wieder im gleichen Zustand wie zu Anfang.

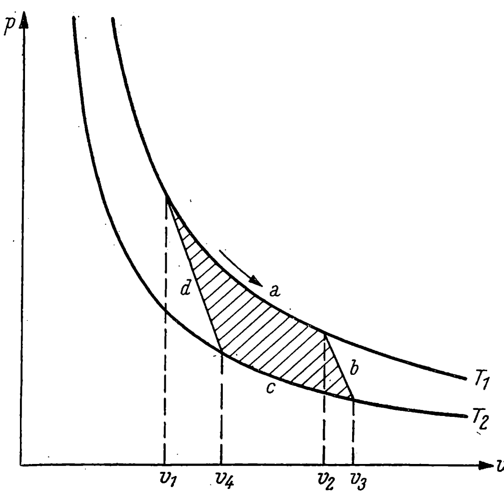



Abb. 38. Der CARNOTsche Kreisprozeß

Es soll jetzt die bei diesem Prozeß gewinnbare Arbeit berechnet werden. Bezeichnen wir mit $a$, $b$, $c$ und $d$ die bei den vier Einzelschritten auftretenden Arbeitsbeträge, so ist die insgesamt gewinnbare Arbeit $A$ offenbar

$$|A| = a + b - c - d. \tag{2}$$

Für $a$ und $c$ errechnet sich

$$a = R\,T_1 \ln \frac{v_2}{v_1}, \tag{3}$$

$$c = R\,T_2 \ln \frac{v_3}{v_4}.$$

Die Arbeitsbeträge $b$ und $d$ müssen offenbar vom gleichen Betrage sein. Denn die bei der adiabatischen Expansion dem Gas entnommene Arbeit entstammt völlig der inneren Energie des Gases. Da die innere Energie eines idealen Gases unabhängig vom Volumen ist, ist dieser Energiebetrag ausschließlich durch die Temperaturdifferenz $T_1 - T_2$ bestimmt. Die Arbeitsbeträge müssen also sein $c_v \cdot (T_1 - T_2)$, unabhängig von der Größe der Volumina $v_2$ und $v_3$ bzw. $v_4$ und $v_1$. Diese Arbeitsbeträge heben sich also in Gleichung (16.2) heraus.

Um den Arbeitsbetrag $c$ zu berechnen, müssen wir die Volumina $v_3$ und $v_4$ kennen. Wir berechnen sie mit Hilfe des adiabatischen Gasgesetzes unter Benutzung von Formel (8.74) und erhalten

$$\frac{v_2}{v_3} = \frac{v_1}{v_4} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{1}{\varkappa - 1}}, \tag{4}$$

d.h. aber

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4}. \tag{5}$$

Demnach ergibt sich als gesamte Arbeit, jetzt mit richtigem Vorzeichen genommen:

$$-A = R T_1 \ln \frac{v_2}{v_1} - R T_2 \ln \frac{v_2}{v_1} = R(T_1 - T_2) \ln \frac{v_2}{v_1}. \tag{6}$$

Da nach (16.3) gilt

$$Q_1 = R T_1 \ln \frac{v_2}{v_1}, \tag{7}$$

ist

$$R \ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{Q_1}{T_1}. \tag{8}$$

Demnach ergibt sich

$$A = -\frac{Q_1}{T_1}(T_1 - T_2). \tag{9}$$

Von der dem Wärmebehälter I entnommenen Wärmemenge $Q_1$ wird also der Bruchteil

$$\frac{|A|}{Q_1} \equiv \varepsilon = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{10}$$

in mechanische Energie umgewandelt. Aus diesem Grunde nennt man $\varepsilon$ den thermodynamischen Wirkungsgrad der CARNOTschen Maschine.

Aus (16.9) und (16.1) folgt:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \text{ (reversibel)}. \tag{11}$$

Vergleichen wir noch die bei einem reversiblen CARNOTschen Kreisprozeß gewinnbare Arbeit mit der bei einem teilweise irreversiblen CARNOTschen Kreisprozeß mit denselben Eckpunkten gewinnbare Arbeit, so gilt:

$$-A_{\text{irr}} < -A_{\text{rev}}. \tag{12}$$

Da hier nach außen abgegebene, d.h. gewonnene Arbeitsbeträge betrachtet werden, erhalten die Arbeitsbeträge auf Grund unserer allgemeinen Vorzeichenfestsetzung das negative Vorzeichen. Wird der Kreisprozeß in umgekehrter Richtung betrieben (d.h. als Wärmepumpe, siehe Seite 154), so wird Gleichung (12) besser mit positivem Vorzeichen geschrieben und lautet dann

$$A_{\text{irr}} > A_{\text{rev}}, \tag{12a}$$

womit der Vorteil gewonnen wird, daß in (16.12) und (16.12a) beiderseits des Ungleichheitszeichens stets positive Größen stehen. Die Ungleichungen (16.12) und (16.12a) – die miteinander identisch sind – bringen zum Ausdruck, daß bei einem CARNOTschen Kreisprozeß bei reversibler Führung der abgegebene Arbeitsbetrag stets größer und der zur Rückgängigmachung des Prozesses von

außen zuzuführende Arbeitsbetrag stets kleiner ist als bei irreversibler Führung des Prozesses. Wäre es nämlich umgekehrt, oder wären die Arbeitsbeträge auch nur gleich groß, so könnte stets bei der Rückgängigmachung eines irreversibel durchgeführten Kreisprozesses ein Arbeitsbetrag auf Kosten des Wärmeinhaltes eines Wärmereservoirs gewonnen werden, *ohne* daß sonst eine andere bleibende Veränderung eingetreten ist. Dies ist aber nach dem zweiten Hauptsatz unmöglich.

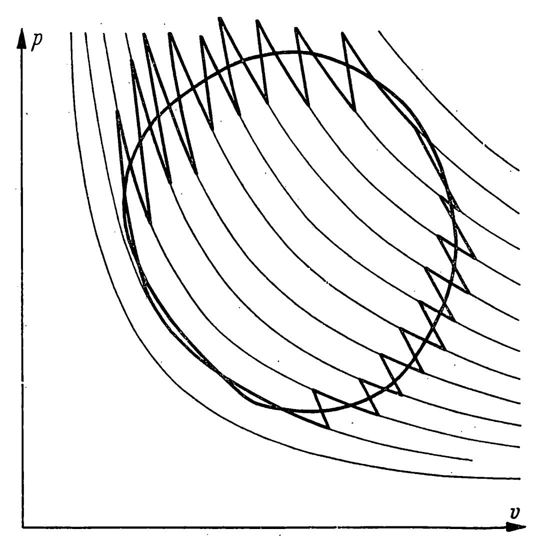



Abb. 39. Kreisprozeß längs einer beliebigen geschlossenen Kurve als Summe differentieller CARNOTprozesse

Aus (12) bzw. (12a) folgt nun

$$-A_{\text{irr}} = +Q_1 + Q_2 < \frac{Q_1}{T_1}(T_1 - T_2), \tag{13}$$

oder

$$Q_2 < -\frac{Q_1}{T_1}T_2, \tag{14}$$

also

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0 \text{ (irreversibel)}. \tag{15}$$

Diese auf Grund des CARNOTschen Kreisprozesses gewonnenen Schlußfolgerungen gelten nun auch für einen beliebigen Kreisprozeß, z.B. einen der in *Abbildung 39* schematisch skizzierten Art, bei welchem sich der Vorgang nicht längs reiner Isothermen und Adiabaten, sondern längs irgendeiner beliebigen

geschlossenen Kurve abspielt. Man kann nämlich jeden solchen Kreisprozeß in lauter CARNOTsche Kreisprozesse mit differentiell kleinen Temperaturunterschieden der jeweiligen Isothermen zerlegen, wobei auch die längs der inneren Adiabaten auftretenden Arbeiten sich sämtlich herausheben, da jede Adiabate zweimal in entgegengesetzter Richtung durchlaufen wird.

Die allgemeinen Schlußfolgerungen gelten auch für einen beliebigen Kreisprozeß mit einem beliebigen Arbeitsmittel. Wenn es nämlich möglich wäre, bei zwei verschiedenen reversiblen Kreisprozessen mit verschiedenen Arbeitsmitteln verschiedene Wirkungsgrade zu erzielen, so könnte auf folgende Art ein Perpetuum mobile zweiter Art gebaut werden: Da es sich um völlig reversible Kreisprozesse handeln soll, können sie auch jederzeit in umgekehrter Richtung betrieben werden. Man kann also mit Hilfe einer Arbeit $A$ eine Wärmemenge $Q_2$ von einem Reservoir tiefer Temperatur in ein Reservoir höherer Temperatur hinaufpumpen, wo dann die Wärmemenge $Q_1$ ankommt. Eine solche Umkehrung einer Wärmekraftmaschine ist eine Kältemaschine und wird auch treffend als „Wärmepumpe" bezeichnet (vgl. auch § 17). Um nun das Perpetuum mobile 2. Art zu verwirklichen, läßt man zuerst mit Hilfe des ersten Arbeitsmittels, das einen hohen Wirkungsgrad ergibt, Arbeit entstehen, wobei eine dem Wirkungsgrad entsprechende kleine Wärmemenge im tieferen Reservoir ankommt. Nun läßt man mit Hilfe des zweiten, weniger wirksamen Arbeitsmittels den Vorgang rückwärts laufen, wobei eine kleinere Arbeitsmenge benötigt wird, um die im kälteren Reservoir angekommene Wärmemenge wieder zurückzubefördern. Wegen des kleineren Wirkungsgrades ist auch die dort angekommene Wärmemenge kleiner, als die ursprünglich entnommene, so daß im Endeffekt weiter nichts geschehen wäre, als die Abkühlung des wärmeren Reservoirs und die Gewinnung der Differenz der im ersten Prozeß gewonnenen und im zweiten Prozeß aufgewendeten Arbeit. Da dies nicht möglich ist, müssen die Gleichungen (16.9), (16.11) und (16.15) ganz allgemein gelten.

Wenn wir (16.11) und (16.15) zusammenfassen und auch Kreisprozesse mit beliebigem Verlauf in Betracht ziehen – wobei wir jeden solchen Prozeß in zahlreiche differentiell kleine CARNOTprozesse zerlegen, so können wir sagen: Bei jedem Kreisprozeß – ob reversibel oder irreversibel – kann die Summe der Quotienten $\Delta Q/T$ niemals größer als Null werden:

$$\sum \frac{\Delta Q}{T} \leqq 0 \tag{16}$$

oder für differentielle Beträge:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leqq 0. \tag{17}$$

Die Quotienten $Q/T$ werden als „reduzierte Wärmemengen" bezeichnet.

Aus Gleichung (16.17) folgt nun, daß bei jedem *reversiblen* Vorgang das Integral

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} \tag{18}$$

davon unabhängig ist, auf welchem Wege wir vom Zustand 1 zum Zustand 2 gelangt sind. Wir betrachten nämlich einfach die beiden verschiedenen Wege als Teilstrecken eines Kreisprozesses, der von 1 nach 2 und von 2 wieder nach 1 führt. Dann gilt auf Grund von Gleichung (16.17)

$$\underset{\text{(Weg A)}}{\int_1^2 \frac{dQ}{T}} + \underset{\text{(Weg B)}}{\int_2^1 \frac{dQ}{T}} = 0. \tag{19}$$

Da aber

$$\underset{\text{(Weg B)}}{\int_1^2 \frac{dQ}{T}} = -\underset{\text{(Weg B)}}{\int_2^1 \frac{dQ}{T}}, \tag{20}$$

folgt

$$\underset{\text{(Weg A)}}{\int_2^1 \frac{dQ}{T}} = \underset{\text{(Weg B)}}{\int_1^2 \frac{dQ}{T}}. \tag{21}$$

Wenn aber das Integral (16.18) vom Wege unabhängig ist, so muß durch seinen Betrag die Änderung einer bestimmten Zustandsgröße beim Übergang von Zustand 1 nach Zustand 2 ausgedrückt sein. Diese Zustandsgröße bezeichnet man als Entropie $S$ und schreibt dementsprechend den Zuständen 1 und 2 bestimmte Werte der Entropie $S_1$ und $S_2$ zu, für deren Differenz gilt:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}. \tag{22}$$

Hieraus und aus Gleichung (16.17) folgt sofort, daß sich bei einem reversiblen Kreisprozeß die Entropie nicht ändert.

Bei irreversiblen Prozessen ergibt sich

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{dQ_{\text{irr}}}{T}; \tag{23}$$

denn für einen irreversiblen Kreisprozeß gilt das Ungleichheitszeichen in Formel (16.17)

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0 \quad \text{(irreversibel)}. \tag{24}$$

Wir können nämlich einen irreversiblen Kreisprozeß aus einem reversiblen Teilprozeß und einem irreversiblen zusammensetzen. Wir schreiben dann analog dem Verfahren bei Formel (16.19):

$$\int_1^2 \frac{dQ_{\text{irr}}}{T} + \int_2^1 \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} < 0, \tag{25}$$

oder auch

$$\int_1^2 \frac{dQ_{\text{irr}}}{T} - \int_1^2 \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} < 0. \tag{26}$$

Hieraus folgt

$$\int_1^2 \frac{dQ_{\text{irr}}}{T} < \int_1^2 \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = S_2 - S_1. \tag{27}$$

Hiermit ist (16.23) bewiesen.

In adiabatisch abgeschlossenen Systemen kann also die Entropie nur zunehmen. Findet aber gleichzeitig ein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt, so kann es sein, daß durch einen Wärmestrom nach außen mehr Entropie weggeführt wird, als durch den Ablauf irreversibler Prozesse im System erzeugt wird. Dann nimmt die Entropie des betrachteten Systems ab. Man kann dann allerdings zum System seine Umgebung (die ihrerseits wieder gegen eine noch weitere Umgebung adiabatisch abgeschlossen ist) hinzunehmen, so daß in dem erweiterten System wiederum die Entropie nur zunehmen kann.

Da ein reversibler thermischer Prozeß prinzipiell nur unendlich langsam ablaufen kann, sind alle wirklichen Prozesse irreversible Veränderungen. Man kann also auch aus dem zweiten Hauptsatz den allgemeinen Schluß ziehen: Bei allen adiabatischen Vorgängen in der Natur, bei denen die Wärme beteiligt ist, nimmt die Entropie stets zu. Man nennt den zweiten Hauptsatz deshalb auch „Entropie-Satz".

Das Wort „Entropie" wurde in diesem Sinne zuerst von CLAUSIUS verwendet und bedeutet in wörtlicher Übersetzung Verwandelbarkeit.

Der Entropie-Satz stellt auch eine neue gesetzmäßige Beziehung zwischen dem Temperaturmaß und dem Energiemaß der Wärme her und eröffnet eine prinzipiell neue Methode zur Bestimmung der absoluten Temperatur.

Wir brauchen nur bei einem reversiblen CARNOTschen Kreisprozeß die Größen $A$ und $Q_1$ zu bestimmen und erhalten daraus $\varepsilon$. Nach (16.10) ergibt sich hieraus das Verhältnis der absoluten Temperaturen der beiden Wärmereservoire zu

$$\frac{T_2}{T_1} = 1 - \varepsilon. \tag{28}$$

Wenn wir aber das zahlenmäßige Verhältnis der absoluten Temperaturen beliebiger Wärmereservoire feststellen können, so ist uns damit die absolute Temperatur in willkürlich gewählten Einheiten (Grad Celsius) gegeben. (16.10) ermöglicht also eine Messung der absoluten Temperatur, deren Ergebnis völlig unabhängig von den besonderen stofflichen Eigenschaften der benutzten Meßvorrichtungen ist. Offensichtlich kommt also in dem Ergebnis dieser Messung und damit in (16.28) eine allgemeine Gesetzmäßigkeit zum Ausdruck, welche für die Wärmeenergie unabhängig von der besonderen Natur des materiellen Wärmeträgers gültig ist. Diese Überlegung stammt im Prinzip von dem eng-

lischen Physiker KELVIN. Aus diesem Grunde nennt man die absolute Temperatur auch KELVIN-Temperatur und bezeichnet sie mit dem Zeichen „°K" (Grad KELVIN).

Wir können Gleichung (16.22) auch in differentieller Form schreiben:

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}. \tag{29}$$

Nach (16.22) und (16.29) können wir nur Entropiedifferenzen feststellen. Alle Entropiewerte enthalten also noch eine additive Konstante, deren Größe zunächst noch unbestimmt ist.

Betrachten wir ein System bei konstantem Druck und bei zwei um $dT$ ververschiedenen Temperaturen, so ergibt sich also:

$$dQ = C_p \cdot dT. \tag{30}$$

Demnach gilt

$$dS = \frac{C_p}{T} dT, \tag{31}$$

woraus folgt

$$S_T - S_0 = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT = \int_0^T C_p d \ln T. \tag{32}$$

Wenn wir also den gesamten Temperaturverlauf der spezifischen Wärme kennen, können wir auf Grund von (16.32) die Entropie – wiederum bis auf die noch unbestimmte Konstante $S_0$ – bestimmen.

Betrachten wir eine Zustandsänderung bei konstanter Temperatur, z.B. die isotherme Expansion eines idealen Gases, so erhalten wir auf Grund von

$$Q_{\text{rev}} = n\, R\, T \ln \frac{v_2}{v_1} \tag{33}$$

für die Volumenabhängigkeit der Entropie eines idealen Gases:

$$S_2 - S_1 = n\, R \ln \frac{v_2}{v_1}. \tag{34}$$

Daraus ergibt sich sofort die Druckabhängigkeit der Entropie eines idealen Gases

$$S_2 - S_1 = -n\, R \ln \frac{p_2}{p_1}. \tag{35}$$

Die Entropieänderung bei der isothermen Expansion eines idealen Gases ist also von der Temperatur des Gases unabhängig.

Andere isotherme reversible Prozesse sind z.B. der Schmelzvorgang oder der Siedevorgang, allgemein jede Phasenumwandlung eines reinen Stoffes. Die

Entropieänderung beim Verdampfen ist demnach einfach gleich der „reduzierten Verdampfungswärme“ und die Entropieänderung beim Schmelzen gleich der „reduzierten Schmelzwärme“.

Zur Bestimmung der *Entropie* von idealen Gasmischungen gehen wir von einem Sonderfall aus. Wir betrachten die Mischung von zwei verschiedenen idealen Gasen, die in Molzahl $n$, Temperatur $T$, Druck $p$ und Volumen $V$ übereinstimmen. Die Mischung möge einmal isobar (*Abbildung 40*) und einmal isochor (*Abbildung 41*) durchgeführt werden. Die Entropieänderung ergibt sich in jedem Fall nach der allgemeinen Definitionsgleichung der Entropie (16.29).

Nun ist der Mischvorgang, in der üblichen Weise durchgeführt, ein irreversibler Prozeß. Bei der isobaren Mischung würde man etwa die Trennwand in Abbildung 40 entfernen; bei der isochoren Mischung müßte man das Gas des

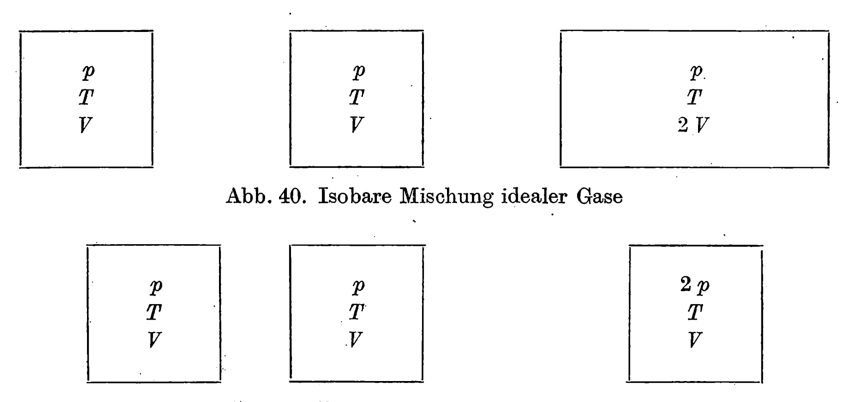



Abb. 40. Isobare Mischung idealer Gase



Abb. 41. Isochore Mischung idealer Gase

einen Behälters über einen Zylinder mit Kolben in den anderen Behälter hineinpressen. Zur Bestimmung von $dS$ nach (16.35) muß aber die bei einer *reversiblen Mischung* auftretende Wärme $dQ$ bekannt sein. Dazu läßt sich im Falle der *isochoren Mischung* folgender Gedankenversuch durchführen.

Die beiden Gefäße mögen jeweils durch eine semipermeable Wand abgeschlossen und nach *Abbildung 42* ineinander geschachtelt sein. Die Wand, die das linke Gefäß abschließt, ist nur für das Gas (2), nicht aber für das Gas (1) durchlässig, die Wand, die das rechte Gefäß abschließt, verhält sich umgekehrt. Werden nun die beiden Gefäße gegeneinander geschoben, so wird der allmählich wachsende Mittelraum nach und nach mit der Gasmischung gefüllt (*Abbildung 43*), bis schließlich (*Abbildung 44*) alles als Mischung vorliegt. Dieser Vorgang kann beliebig langsam durchgeführt werden. Bei jedem Zwischenzustand kann angehalten werden, an jeder beliebigen Stelle kann von der Mischung zur Entmischung übergegangen werden, mit anderen Worten, der Vorgang läuft vollkommen *reversibel* ab. Andererseits tritt bei dieser Mischung kein Arbeits- und Wärmeeffekt auf. (In Wirklichkeit ist natürlich bei endlicher Verschiebungsgeschwindigkeit eine bestimmte Arbeit gegen den Reibungswiderstand

der Gase und des Schmiermittels zwischen beiden Gefäßen zu leisten, außerdem tritt eine geringe Entwicklung von Reibungswärme in den Membranen auf, Wärme und Arbeit streben aber gegen Null, wenn die Verschiebungsgeschwindigkeit unendlich klein wird. Das ist aber gerade die Bedingung für einen reversiblen Prozeß.) Wegen $dQ_{\text{rev}} = dA_{\text{rev}} = 0$ läuft die reversible Mischung isotherm ab, wegen (16.35) tritt auch keine *Entropieänderung* ein. Das Ergebnis läßt sich verallgemeinern. Es gilt auch, wenn die Molzahlen (und damit die Drücke) verschieden sind. Wesentlich ist nur, daß bei der Mischung der Partialdruck erhalten bleibt, und daß beide Gase die gleiche Temperatur besitzen. *Die isotherme Mischung zweier idealer Gase ohne Änderung der Partialdrücke verläuft ohne Änderung der Entropie* (A). Man kann das Ergebnis auch anders ausdrücken: *Die partielle Entropie eines Gases in einer idealen Gasmischung hängt neben der Temperatur nur vom Partialdruck des Gases in der Mischung ab* (B). Oder schließlich: *Die partielle Entropie eines Gases in einer Gasmischung hängt bei konstanter Temperatur in der gleichen Weise vom Partialdruck ab wie die Entropie eines reinen Gases vom Gesamtdruck* (C).

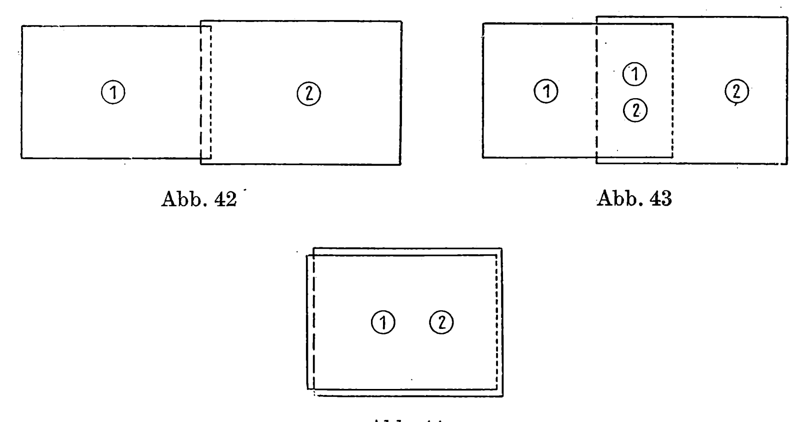



Abb. 42

Abb. 43

Abb. 44
Isentrope Durchmischung idealer Gase

Außerdem gilt bei Teilung eines reinen Gases oder einer Gasmischung (unter Konstanthaltung von Druck, Temperatur und Zusammensetzung) in mehrere Teilmengen, daß sich die Entropie additiv aus den Entropien der Teilgase zusammensetzt, daß sie also, genau wie Volumen, innere Energie oder Enthalpie, eine mengenproportionale Zustandsgröße ist; denn die Teilung einer vorgegebenen Gasmenge läßt sich reversibel ohne Wärmeaustausch durchführen. Da bei einer solchen Teilung die Partialdrücke erhalten bleiben, gilt die Additivität auch für die partiellen Entropien $S_i$ der einzelnen Komponenten in einer Gasmischung.

Es ist also

$$S_i = n_i s_i, \tag{36}$$

wobei $s_i$ die *partielle molare Entropie* des $i$-ten Gases ist. Nach Gleichung (16.35) und wegen (C) ist

$$s_i = {}^0s_i(T) - R \ln p_i, \tag{37}$$

mit

$${}^0s_i(T) = {}^0s_i(T_0) + \int_{T_0}^{T} \frac{c_p}{T}\, dt. \tag{38}$$

Will man die Abhängigkeit vom Gesamtdruck und von der Zusammensetzung hervorheben, so schreibt man

$$s_i = {}^0s_i(T) - R \ln p - R \ln x_i. \tag{39}$$

Die gesamte Entropie der Gasmischung ist dann

$$s = \Sigma n_i s_i = \Sigma n_i ({}^0s_i(T) - R \ln p - R \ln x_i). \tag{40}$$

Die erhaltenen Formeln könnten wir sofort anwenden, um die Entropieänderung im Fall der *isobaren Mischung* (nach Abbildung 40) zu erhalten; wir wollen sie aber zunächst direkt nach (16.35) bestimmen. Dazu gehen wir von der isochoren Mischung (Abbildung 41) aus, die ja ohne Entropieänderung zustande kam, und expandieren isotherm und reversibel auf das doppelte Volumen. Dabei wird die Arbeit $\Delta A_{\text{rev}} = -2\, n R T \ln 2$ am System geleistet (d.h. die Arbeit $2\, n R T \ln 2$ nach außen abgegeben). Wegen des isothermen Prozesses ist $\Delta U = 0$, also ist $\Delta Q_{\text{rev}} = -\Delta A_{\text{rev}} = 2\, n R T \ln 2$, und die Entropieänderung ergibt sich zu

$$\Delta S = 2\, n\, R \ln 2. \tag{41}$$

(Die Entropie hat dieselbe Dimension wie Molwärme und Gaskonstante, nämlich $\left[\frac{\text{cal}}{\text{Grad} \cdot \text{Mol}}\right]$. Statt $\left[\frac{\text{cal}}{\text{Grad}}\right]$ verwendet man – nur bei der Entropie – oft die Bezeichnung „Clausius“, abgekürzt „Cl“.)
Dasselbe Ergebnis erhalten wir natürlich auch aus (16.40). Danach ist

$$\Delta s = 2\, n \left[{}^0s\,(T) - R \ln p - R \ln \frac{1}{2}\right] - 2\, n\, [s^0(T) - R \ln p]. \tag{42}$$

Die isobare Vermischung erfolgt also unter Entropiezunahme; bei adiabatischer Durchführung ist sie irreversibel. Dabei ist, wie die Gegenüberstellung von isochorer und isobarer Mischung zeigt, nicht der eigentliche Mischvorgang die Ursache der Irreversibilität, sondern vielmehr die Zunahme der Partialvolumina (bzw. die Abnahme der Partialdrücke) bei der Mischung.

Die Entropieänderung (16.41) ist bemerkenswerterweise unabhängig von der Art der zu vermischenden idealen Gase. Sie ist die gleiche, ob wir nun $H_2$ und $O_2$, ob wir $H_2$ und $D_2$ oder ob wir gar Ortho- und Parawasserstoff miteinander mischen, obwohl in den genannten Fällen die Gase einander immer ähnlicher wurden. Die Entropieänderung ist dagegen Null [wegen (16.36)], wenn sich die

beiden Gase überhaupt nicht unterscheiden. Dieser eigenartige Sachverhalt wird „GIBBSsches Paradoxon" genannt. Er findet seine tiefere Begründung in der statistischen Thermodynamik.

Nach diesen speziellen Anwendungen auf ideale Gase wollen wir nun allgemein die Abhängigkeit der Entropie von $T$ und $v$ bzw. $T$ und $p$ studieren. Ausgangspunkt ist wieder die Definitionsgleichung (16.29) der Entropie. Nach dem ersten Hauptsatz ist (bei Bezugnahme auf 1 Mol)

$$d\,Q_{\mathrm{rev}} = du - d\,A_{\mathrm{rev}}. \tag{43}$$

Beschränken wir uns, wie bisher immer, auf die Leistung *reversibler Volumenarbeit*, so gilt

$$d\,A_{\mathrm{rev}} = -\,p\,dv \tag{44}$$

und

$$ds = \frac{du + p\,dv}{T}. \tag{45}$$

Zunächst ein Wort über die unabhängigen Variablen. Zu dem Variablenpaar $T$, $v$ gehörten die Zustandsfunktionen $p(T, v)$ und $u(T, v)$; zu dem Variablenpaar $T$, $p$ die Zustandsfunktion $v(T, p)$ und $h(T, p)$. Die Entropie kann sowohl in Abhängigkeit von $T$, $v$ als auch von $T$, $p$ dargestellt werden. Mit dem vollständigen Differential von $u$ [Gleichung (8.7)] wird aus (16.45)

$$ds = \frac{c_v}{T}\,dT + \frac{\pi + p}{T}\,dv. \tag{46}$$

Nun läßt sich sowohl auf (8.7) als auch auf (16.46) der SCHWARZsche Satz anwenden. Danach ist

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_v, \tag{47}$$

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{c_v}{T}\right)}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial\left(\frac{\pi + p}{T}\right)}{\partial T}\right)_v. \tag{48}$$

(16.48) läßt sich noch etwas umformen:

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\right] - \frac{\pi + p}{T^2}. \tag{49}$$

Setzen wir hier (16.47) ein, so ergibt sich

$$\pi = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p. \tag{50}$$

Diese wichtige Beziehung haben wir schon Seite 70 angegeben und auch weitgehenden Gebrauch davon gemacht. Nun ist sie bewiesen, und alle aus ihr gezogenen Folgerungen sind damit gesichert. Zum Beweis war wesentlich, daß $ds$ ein vollständiges Differential ist, also $s$ eine Zustandsgröße, und das ist ja eine Teilaussage des zweiten Hauptsatzes.

Wählen wir $T$ und $p$ als unabhängige Variable, so müssen wir (16.45) umformen in

$$ds = \frac{dh - v\,dp}{T}. \tag{51}$$

Setzen wir $dh$ aus (8.16) ein, so wird

$$ds = \frac{c_p}{T} \cdot dT + \frac{\varepsilon - v}{T} \cdot dp. \tag{52}$$

Gleichzeitiges Anwenden des SCHWARZschen Satzes auf (16.52) führt nach ganz analoger Rechnung wie oben auf die Seite 70 ebenfalls schon benutzte Gleichung

$$\varepsilon = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \tag{53}$$

Gehen wir nun mit (16.50) und (16.53) in (16.46) ein, so wird

$$\left.\begin{aligned} ds &= \frac{c_v}{T}\,dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv, \\ ds &= \frac{c_p}{T}\,dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp \end{aligned}\right\} \tag{54}$$

oder, unter Verwendung von $\beta$ und $\alpha$,

$$\left.\begin{aligned} ds &= \frac{c_v}{T}\,dT + p\beta\,dv, \\ ds &= \frac{c_p}{T}\,dT - v\alpha\,dp. \end{aligned}\right\} \tag{55}$$

Aus (16.54) und (16.55) folgt zunächst, daß wir für jeden Stoff, dessen thermische und kalorische Zustandsgleichung uns bekannt ist, die Entropie (bis auf eine Konstante) berechnen können. Anders formuliert: Bei Verwendung von $T$ und $p$ als Variablen läßt sich bei Kenntnis von $\alpha(T, p)$, $\chi(T, p)$ und $c_p(T, p)$ die thermische und kalorische Zustandsgleichung sowie die Entropie für alle $T$ und $p$ berechnen, wenn noch für einen *Standardzustand* $T_0$, $p_0$ die Werte $v_0$, $h_0$ und $s_0$ bekannt sind. Dabei sind $\alpha$, $\chi$ und $c_p$ nicht unabhängig, sondern es bestehen zwischen ihnen die Beziehungen (5.9) und (8.41).

Für ideale Gase wurde die Bestimmung der Entropie oben schon durchgeführt. Wir wollen jetzt sehen, was sich bei realen Gasen ergibt. Bei $v$ und $T$ als

Variablen können wir von der vollständigen VAN DER WAALSschen Gleichung ausgehen. Danach gilt

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v - b}, \tag{56}$$

und damit

$$ds = \frac{c_v(T)}{T}\,dT + R\,\frac{dv}{v - b}. \tag{57}$$

An (16.57) erkennt man nochmals, daß $c_v$ beim VAN DER WAALSschen Gas (im Gegensatz zur Erfahrung) nicht von $v$ abhängen kann. Die Integration von (16.57) ergibt

$$s = s_0(T_0, v_0) + \int_{T_0}^{T} \frac{c_v(T)}{T}\,dT + R \ln \frac{v - b}{v_0 - b}. \tag{58}$$

Für die Entropie spielen also die zwischenmolekularen Kräfte keine Rolle, nur das Eigenvolumen der Teilchen geht in $s$ ein; bei der inneren Energie war es umgekehrt.

Für $s$ in Abhängigkeit von $p$ und $T$ gehen wir besser von der Virialgleichung aus. Das ist einerseits spezieller, da sie nicht mehr für hohe Drücke gilt, andererseits allgemeiner, da wir nicht unbedingt das VAN DER WAALSsche Virial zu verwenden brauchen. Jetzt wird

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + B'(T); \tag{59}$$

$\left[B'(T) \text{ steht für } \frac{dB}{dT}\right]$. Andererseits gilt jetzt für $c_p$ die Gleichung (8.44); daraus folgt

$$c_p = c_{p_0}(T) - T B''(p - p_0). \tag{60}$$

[$c_{p0}(T)$ ist die spezifische Wärme beim Druck $p_0$]. Dann ist

$$ds = \left[\frac{c_{p_0}(T)}{T} - B''(p - p_0)\right] dT - \left[\frac{R}{p} + B'(T)\right] dp. \tag{61}$$

Die Integration (deren Richtigkeit man am besten durch Rückdifferenzieren nachprüft) ergibt

$$s = s_0(T_0, p_0) + \int_{T_0}^{T} \frac{c_{p_0}(T)}{T}\,dT - R \ln \frac{p}{p_0} - B'(p - p_0) \tag{62}$$

oder, wenn $s_{\text{id}}$ die molare Entropie des idealen Gases bedeutet,

$$s = s_{\text{id}} - B'(p - p_0). \tag{63}$$

Früher (Seite 62) waren Gleichungen für adiabatische Zustandsänderungen idealer Gase abgeleitet worden. Genaugenommen handelte es sich dabei um

*reversible adiabatische* Zustandsänderungen; denn der GAY-LUSSAC-Versuch und der JOULE-THOMSON-Versuch verlaufen auch adiabatisch, ohne daß dabei zwischen den Zustandsgrößen die Beziehungen (8.72) oder (8.74) bestehen. Adiabatisch reversibel bedeutet aber nach Gleichung (16.29) bei konstanter Entropie. Solche Vorgänge nennt man auch *isentropisch*.

Wir können nun aus (16.57) die Adiabaten- (also Isentropen-) Gleichung für ein VAN DER WAALSsches Gas, in $T$ und $v$ ausgedrückt, angeben. Der Einfachheit halber nehmen wir an, daß in dem betrachteten Temperaturintervall $c_v$ als konstant angenommen werden kann. Dann folgt aus (16.57)

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1 - b}{v_2 - b}\right)^{R/c_v} \tag{64}$$

oder

$$T(v - b)^{R/c_v} = \text{const.} \tag{65}$$

In (16.64) und (16.65) ist jetzt $R \neq c_p - c_v$. In (16.65) läßt sich $T$ nach der VAN DER WAALSschen Gleichung durch $p$ und $v$ ausdrücken. Dann lautet die Adiabatengleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b)^{\frac{R + c_v}{c_v}} = \text{const.} \tag{66}$$

Die dritte Form der Adiabatengleichung in den Variablen $T$, $p$ läßt sich wegen der Eliminationsschwierigkeiten von $v$ nicht explizit angeben.

Aus (16.55) können wir auch die Entropie von kondensierten Stoffen (Flüssigkeiten und Festkörpern) berechnen. Wir wählen dazu zweckmäßigerweise das Variablenpaar $T$, $p$ und setzen näherungsweise $\alpha = \text{const}$ und $v = v_0$, also auch $c_p$ unabhängig von $p$. Dann ist

$$s = s_0(T_0, p_0) + \int_{T_0}^{T} \frac{c_p}{T}\, dT - v_0 \alpha (p - p_0). \tag{67}$$

Für reversible adiabatische Kompressionen folgt aus (16.55)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \frac{T \alpha v_0}{c_p}. \tag{68}$$

Je nach dem Vorzeichen von $\alpha$ nimmt dabei die Temperatur zu oder ab. Wird z.B. Wasser zwischen 0° und 4° C adiabatisch reversibel komprimiert, so kühlt es sich ab.

## *§ 17. Grenzen des Entropie-Satzes und des Entropiebegriffes*

Wie bereits in § 15 dargelegt wurde, ist nur bei einem völlig reversiblen Prozeß die durch Umwandlung von Wärme in Arbeit gewinnbare Menge mechanischer Energie gerade ausreichend, um den Vorgang wieder vollständig rückgängig zu machen. Auch bei der völlig reversibel arbeitenden CARNOTschen

Maschine kann man die gewonnene Menge mechanischer Energie dazu benutzen, um die zum Wärmereservoir mit der Temperatur $T_2$ geflossene Wärmemenge wieder vollständig zum Wärmebehälter mit der Temperatur $T_1$ zurückzubefördern einschließlich der Umwandlung der gewonnenen mechanischen Energie in Wärme, so daß der ganze Vorgang vollständig umgekehrt wird. Alles befindet sich wieder im alten Zustand. Da bei einem völlig reversiblen (thermischen) Prozeß aber ständig völliges Gleichgewicht aller Kräfte bestehen muß, ein vollständig reversibler Prozeß also nur unendlich langsam, d.h. überhaupt nicht, vor sich gehen kann, sind alle natürlichen Vorgänge nur zum Teil reversibel und stets zum Teil irreversibel. Das heißt aber nichts anderes, als daß bei allen natürlichen Vorgängen die Entropie mehr oder weniger stark zunimmt. Man kann den zweiten Hauptsatz also auch folgendermaßen formulieren: *Es ist in der Natur kein Vorgang möglich, bei dem nicht Entropie erzeugt wird.* Diese Feststellungen beschränken sich zunächst auf Vorgänge, bei welchen Wärmeeffekte auftreten. Sie sind z.B. für rein mechanische Prozesse nicht gültig. Nun zeigt sich aber, daß es in der Natur überhaupt keine „rein mechanischen", „rein elektrischen" usw. Vorgänge gibt. Immer sind mit diesen Vorgängen irreversible thermische Vorgänge verbunden, wie z.B. die Entstehung von Reibungswärme, JOULEscher Wärme im stromdurchflossenen Leiter usw. Hierauf gründet sich die Allgemeingültigkeit des Entropie-Satzes.

Es sei hier bemerkt, daß nicht nur Wärmekraftmaschinen, bei denen also Wärmeenergie in mechanische Energie umgewandelt wird, sondern auch deren Umkehrungen von größter praktischer Bedeutung sind. Eine umgekehrt arbeitende CARNOTsche Maschine hebt eine Wärmemenge von einem tieferen Temperaturniveau zu einem höheren. Hierzu ist mechanische Energie erforderlich. Diese Maschinen dienen zur Erzeugung von Kälte (Kühlmaschinen). Sie werden auch als „Wärmepumpen" bezeichnet, weil sie gewissermaßen Wärme gegen ein Temperaturgefälle heraufpumpen. Die Wärmemenge, die man mit Hilfe einer bestimmten Menge mechanischer Energie auf diese Weise bewegen kann, ist um so größer, je geringer die Temperaturdifferenz und je höher die Temperatur ist. Der Wirkungsgrad einer Wärmepumpe ist also dem Wirkungsgrad einer unter gleichen Bedingungen arbeitenden Wärmekraftmaschine reziprok. In Gegenden, wo die einzige verfügbare Energiequelle Wasserkräfte sind, aus denen elektrischer Strom gewonnen wird, ist es lohnend, Wärmepumpen nicht nur als Kühlmaschinen, sondern auch als Heizvorrichtungen zu benutzen. Man kann mit ihrer Hilfe große Wärmemengen über kleinere Temperaturdifferenzen bewegen. Wenn z.B. die Außentemperatur minus 10° C beträgt, d.h. $T_2 = 263$°K, und man will Wohnräume auf plus 20° C, d.h. $T_1 = 293$ °K heizen, so erreicht man optimal fast die zehnfache (293/30) Heizwirkung, als wenn man die elektrische Energie in der üblichen Weise direkt, d.h. irreversibel in Wärme umwandelt.

Die durch den zweiten Hauptsatz begründete allgemeine Gesetzmäßigkeit besagt: Bei allen natürlichen Vorgängen nimmt die Entropie zu, d.h., alle natürlichen Vorgänge sind irreversibel, wobei die Entropiezunahme ein exaktes Maß dafür darstellt, wie stark sich ein Zustand unwiederbringlich verändert hat. Der Entropiesatz bringt als naturwissenschaftliche Gesetzmäßigkeit ein all-

gemeines Prinzip der Dialektik zum Ausdruck, das schon der griechische Philosoph HERAKLIT in die Worte „panta rhei“, zu deutsch „alles fließt“, gefaßt hat. Mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik trat zum erstenmal in der historischen Entwicklung der Physik ein dialektisches Prinzip in Erscheinung, das mit den starren mechanischen Denkformen der klassischen NEWTONschen Mechanik in Widerspruch gerät. Der Entropie-Satz bringt physikalisch den Begriff der Entwicklung und fortschreitenden Veränderung aller Dinge der Natur zum Ausdruck und gibt dadurch der Richtung aller zeitlichen Veränderungen eine eindeutige Bestimmtheit durch die Naturprozesse selbst. Der Entropie-Satz hebt auch den starren, abstrakt-metaphysischen Satz von der Identität auf, der ein Fundamentalsatz der klassischen mechanischen Naturlehre war: Jedes Ding ist sich selbst gleich. Hierüber schrieb FRIEDRICH ENGELS in der „Dialektik der Natur“ (Berlin 1952, Seite 228): „Dieser Satz ist von der Naturforschung in jedem einzelnen Fall Stück für Stück widerlegt... Die abstrakte Identität reicht aus für den Hausgebrauch, wo kleine Verhältnisse oder kurze Zeiträume in Betracht kommen; die Grenzen, innerhalb derer sie brauchbar, sind fast für jeden Fall verschieden und durch die Natur des Gegenstandes bedingt ...“ Das Gesetz der unausweichlichen Zunahme der Entropie bei allen natürlichen Vorgängen bringt das Prinzip der ständigen irreversiblen Veränderung aller Dinge, das Prinzip der ständigen Aufhebung der Identität mit sich selbst, zum Ausdruck und liefert sogar ein Maß hierfür.

*Wie alle einzelnen Gesetze der Wissenschaften hat aber der Entropie-Satz zwar allgemeine, aber nicht unbeschränkte Gültigkeit.* Er gilt allgemein für thermische Prozesse, bei deren Ablauf eine Bedingung erfüllt ist: Es muß die Möglichkeit vorhanden sein, daß sich Temperaturdifferenzen ausgleichen können. Mit anderen Worten: Der zweite Hauptsatz gilt nur für solche Vorgänge, bei denen die Herstellung des thermischen Gleichgewichtes nicht grundsätzlich unmöglich ist.

Es gibt aber in der Natur verschiedenartige Prozesse, bei welchen die Herstellung des thermischen Gleichgewichtes grundsätzlich unmöglich ist. Zum Beispiel stellt die Bewegung eines einzelnen Moleküls stets einen solchen Prozeß dar, der deshalb auch mit dem Erfahrungsgrundsatz des zweiten Hauptsatzes in Widerspruch ist. Die gesamte kinetische Energie, d.h. mechanische Energie eines jeden sich bewegenden Moleküls entstammt nämlich der Energie des Wärmereservoirs, dem das Molekül angehört. Auch jede Änderung der kinetischen Energie eines einzelnen Moleküls, wie sie ständig von Zusammenstoß zu Zusammenstoß erfolgt, ist ein Vorgang, bei dem verlustlos abwechselnd Wärmeenergie eines Wärmereservoirs in mechanische Energie des bewegten Moleküls und umgekehrt übergeht. Natürlich bedeutet dies nicht eine Aufhebung der allgemeinen Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes. Diese Betrachtung lehrt vielmehr zu erkennen, welches die tieferen physikalischen Ursachen für die Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes sind. Der zweite Hauptsatz ist nämlich nur ein Ausdruck dafür, daß die Wärmeenergie sich dadurch, daß sie ihrer Form nach vollständig *ungeordnet* ist, von allen anderen Energien unterscheidet. Die besonderen Gesetzmäßigkeiten der molekularen Schwankungserscheinungen, die nicht nur für ein einzelnes Molekül, sondern auch für kleinere und größere Gruppen von Molekülen gelten, werden in einer besonderen Disziplin behandelt,

in der *statistischen Thermodynamik*. Die thermischen Schwankungen, die um so kleiner sind, je größer die Zahl der Moleküle ist, aus welchen ein Körper zusammengesetzt ist, sind sogar noch bei mikroskopisch sichtbaren Teilchen so groß, daß sie direkt wahrgenommen werden können. Man bezeichnet diese unregelmäßigen Zitterbewegungen mikroskopischer Teilchen als BROWNsche Bewegung. Auch die kinetische Energie der BROWNschen Bewegung jedes solchen mikroskopischen Teilchens entstammt der Wärmeenergie des Wärmereservoirs. Jede solche Bewegung ist also ein Vorgang, bei dem entgegen den Prinzipien des zweiten Hauptsatzes *weiter nichts geschieht* als die Abkühlung eines Wärmereservoirs und die Entstehung einer entsprechenden Menge mechanischer Energie. Für alle diese Vorgänge gilt, daß bei ihnen die Herstellung eines völligen thermischen Gleichgewichtes nicht möglich ist. Der Grund dafür liegt darin, daß jedes Molekül und auch jedes BROWNsche Teilchen in keinem Augenblick mit *allen* Molekülen des Wärmereservoirs in Wechselwirkung ist, sondern immer nur mit seinem nächsten Nachbarn. Die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen eines Wärmereservoirs breiten sich nur mit geringer Geschwindigkeit aus. Nur bei Prozessen, an denen eine sehr große Anzahl von Molekülen beteiligt ist, d.h. die in Erscheinung tretenden Wirkungen die Summe der Wirkungen von sehr vielen Molekülen sind, gilt der zweite Hauptsatz streng.

In der statistischen Thermodynamik wird die Entropie als ein Maß für die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes betrachtet. Entropiezunahme bedeutet Übergang von einem Zustand geringerer Wahrscheinlichkeit zu einem Zustand größerer Wahrscheinlichkeit. Bekanntlich ist die Wahrscheinlichkeit eines Ereignisses gleich dem Quotienten aus der Zahl der verschiedenen möglichen und gleichwahrscheinlichen Ereignisse, die alle zu dem betreffenden Ereignis führen, und der Gesamtzahl aller überhaupt in gleicher Weise möglichen Ereignisse. Man sagt: Die Wahrscheinlichkeit $W'$ eines Ereignisses ist gleich der Zahl der günstigen Ereignisse, geteilt durch die Zahl der möglichen Ereignisse:

$$W' = \frac{n_g}{n_m}. \tag{1}$$

Die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten *entweder* eines Ereignisses mit der Wahrscheinlichkeit $W'_i$ *oder* eines anderen Ereignisses mit der Wahrscheinlichkeit $W'_k$ oder weiterer Ereignisse $W'_j$ ist gleich der Summe der einzelnen Wahrscheinlichkeiten $W'_i, W'_k, \ldots, W'_j$:

$$W'_{i,k,\ldots,j}\,(\text{entweder — oder}) = \sum_i^j W'_i. \tag{2}$$

Hieraus ergibt sich auch, daß die Summe der Wahrscheinlichkeiten aller möglichen Ereignisse gleich eins ist. Die Wahrscheinlichkeit 1 bedeutet Gewißheit:

$$\sum_1^n W'_i = 1. \tag{3}$$

Die Wahrscheinlichkeit ist also eine Zahl, die nie größer als eins sein kann.

verschiedenen Ereignisse voneinander unabhängig sinc
ichkeit für das Eintreten *sowohl* des einen Ereignisses mi
t $W'_i$ *als auch* des anderen Ereignisses mit der Wahrscl

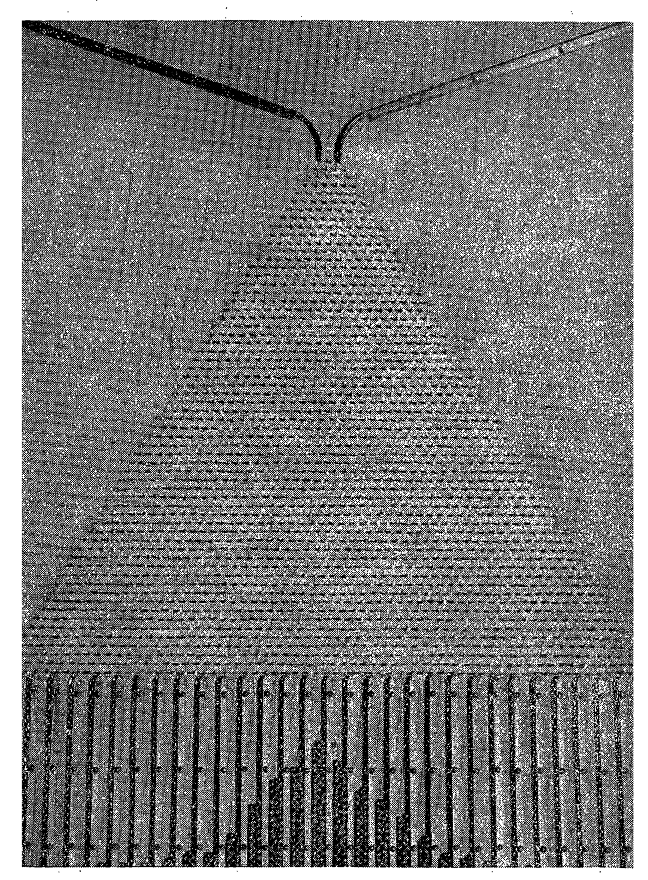


Abb. 45 a

. weiterer Ereignisse mit den Wahrscheinlichkeiten $W'$,
; der Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Ereignisse:

$$W'_{i,k,\ldots,j}\ (\text{sowohl} - \text{als auch}) = \Pi\, W'_i.$$

Vahrscheinlichkeit eines Ereignisses in dem Maße wäc
hl der Möglichkeiten ansteigt, die alle zu diesem Erei
n man in anschaulicher Weise am GALTONschen Bret
!5). Auf dem Brett befinden sich Reihen von in gle
schlagenen Nägeln, wobei jede Reihe gegenüber d

gehenden so versetzt ist, daß immer ein Nagel der einen Reihe in der Mitte unter zwei Nägeln der vorhergehenden Reihe steht. Man läßt nun, bei geeigneter Lage des Brettes, Kugeln von oben von der Mitte aus durch die Nagelreihen hindurchrollen. Die Kugeln müssen alle den gleichen Durchmesser haben und gerade zwischen den Nägeln der einzelnen Reihen hindurchpassen. Durch die Anordnung der Nägel wird erreicht, daß jede Kugel, die eine Lücke passiert, zentral auf einen Nagel der nächsten Reihe fällt. Ist das Brett exakt gearbeitet, so ist dann die Chance, an diesem Nagel rechts vorbei oder links

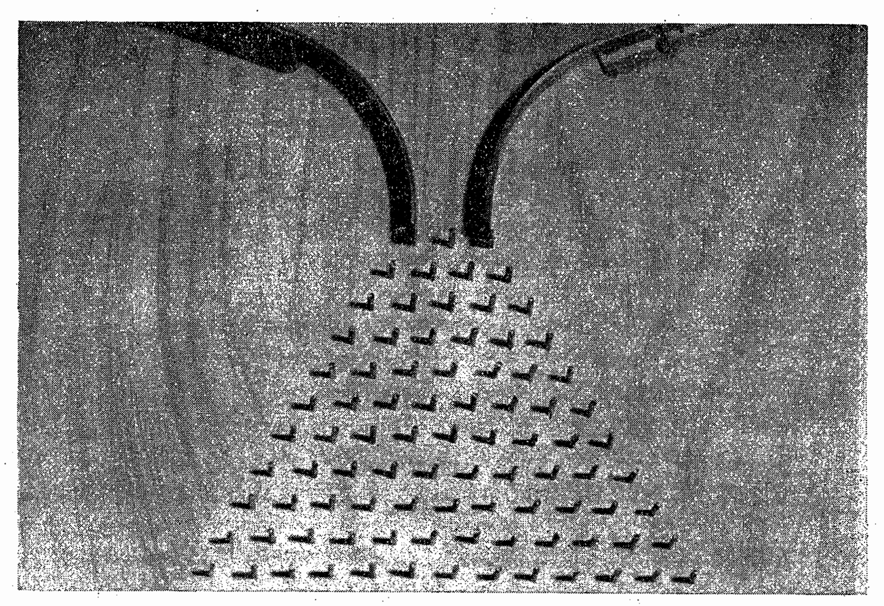


Abb. 45 b. GALTONsches Brett (Foto) (Übersichtsbild und Teilaufnahme)

vorbei in die nächste Nagelreihe zu fallen, gleich groß, d.h., für diese beiden Möglichkeiten ist die Wahrscheinlichkeit jedesmal $\frac{1}{2}$. Eine Kugel, welche z.B. durch sämtliche Nagelreihen hindurch bis zur äußersten rechten Lücke unten gefallen ist, muß jedesmal von den zwei gleichen Möglichkeiten die rechte gewählt haben. Da vor jeder neuen Reihe hierfür die Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{2}$ war, ist bei $n$ Reihen die Wahrscheinlichkeit in die äußerste rechte (oder linke) Lücke zu fallen, gleich dem Produkt dieser $n$ Wahrscheinlichkeiten vom Werte $\frac{1}{2}$, d.h. gleich $\left(\frac{1}{2}\right)^n$. Dies ist auch ganz allgemein die Wahrscheinlichkeit, auf einem *bestimmten* Weg von der Mitte oben ($A$) zu einer bestimmten Lücke unten zu gelangen. Von $A$ führt zur äußersten rechten und zur äußersten linken unteren

Lücke nur jeweils *ein* Weg. Um die Wahrscheinlichkeit zu berechnen, daß eine Kugel in eine der anderen Lücken fällt, muß man die Zahl der verschiedenen Wege kennen, die alle zu ein und derselben Lücke führen. Diese Zahl ergibt sich einfach als die Reihe der Binomialkoeffizienten des Binoms $(a + b)^n$. Wie aus *Abbildung 46* ersichtlich ist, ergeben sich z.B. für die 7. Reihe die folgenden Wahrscheinlichkeiten:

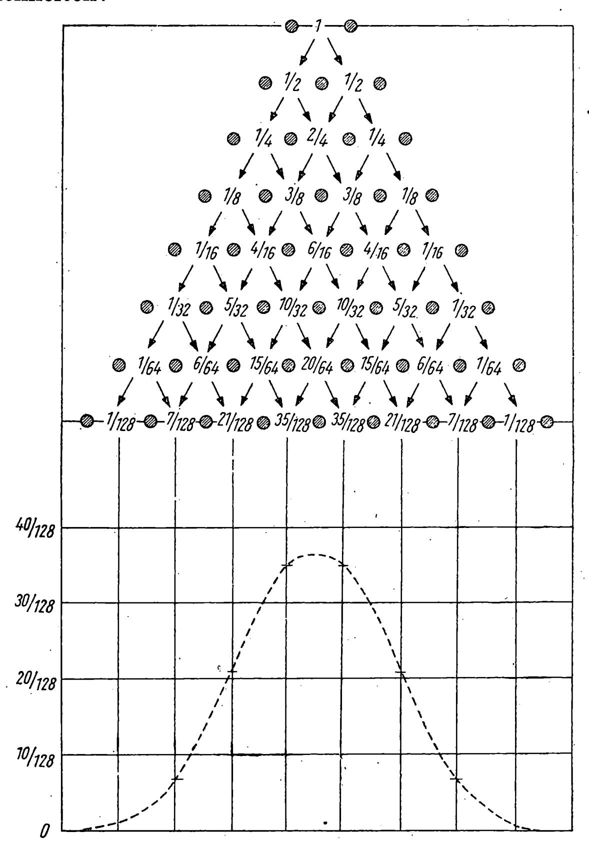



Abb. 46. Wahrscheinlichkeiten in der 7. Reihe des GALTONschen Brettes

| Lücke (von links nach rechts numeriert von 1 bis 8) | Wahrscheinlichkeit |
|---|---|
| 1 u. 8 | 1/128 |
| 2 u. 7 | 7/128 |
| 3 u. 6 | 21/128 |
| 4 u. 5 | 35/128 |

Läßt man eine größere Zahl von Kugeln durch die Nagelreihen des GALTONschen Brettes laufen, so zeigt sich die Verteilung der Wahrscheinlichkeiten an-

schaulich durch die verschieden hohe Füllung der unter den untersten Lücken angebrachten Kästchen, wie aus Abbildung 45a ersichtlich ist, welche die Photographie eines solchen Versuches ist. Die Abbildung zeigt die sich aus der Reihe der Binomialkoeffizienten ergebenden Glockenkurve, welche für ein GALTONsches Brett mit unendlich vielen Nagelreihen durch die GAUSSsche Fehlerfunktion

$$y = e^{-x^2} \tag{5}$$

dargestellt wird.

Der von BOLTZMANN formulierte Begriff der „thermodynamischen Wahrscheinlichkeit“ unterscheidet sich von dem hier erläuterten mathematischen Wahrscheinlichkeit eines bestimmten räumlichen Verteilungszustandes der Moleküle eines Gases innerhalb eines gegebenen Volumens zu berechnen, müssen wir abzählen, auf wie viele verschiedene Weisen ein bestimmter Verteilungs-Wahrscheinlichkeitsbegriff dadurch, daß er die Gesamtzahl der verschiedenen Möglichkeiten angibt, durch welche ein bestimmter Zustand verwirklicht werden kann, ohne daß jedoch diese Zahl durch die Zahl aller überhaupt in gleicher Weise bestehenden Möglichkeiten, die zu anderen Zuständen führen, dividiert wird. Die thermodynamische Wahrscheinlichkeit $W$ eines überhaupt möglichen Zustandes kann also niemals kleiner als 1 sein. Im obigen Beispiel des GALTONschen Brettes sind die thermodynamischen Wahrscheinlichkeiten einfach gleich den Binomialkoeffizienten.

Eine Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung auf die Thermodynamik läßt sich, wie BOLTZMANN zeigte, in folgender Weise durchführen. Um die zustand hergestellt werden kann. Man kann dies auch durch den Satz ausdrücken: Die thermodynamische Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Makrozustandes ist gleich der Zahl der „Mikrozustände“, die alle diesen Makrozustand ergeben. Zur Erläuterung dieses Gedankens stellen wir uns das gegebene Gasvolumen in lauter kleine Elementarzellen von gleichem Volumen zerlegt vor. Wir können z.B. so verfahren, daß wir das Gesamtvolumen, in welchem sich $N$ Moleküle befinden, gerade in $N$ solche Elementarzellen zerlegen. Wir betrachten nun den Makrozustand, der dadurch gekennzeichnet sein soll, daß in jedem solchen Kästchen (Elementarzelle) gerade je ein Molekül enthalten ist. Wir numerieren nun alle Moleküle von 1 bis $N$ durch und zählen ab, wie viele verschiedene Anordnungen der $N$ Moleküle in den $N$ Kästchen insgesamt möglich sind. Um eine allgemeine Formel für diese Zahl zu erhalten, betrachten wir zunächst ganz kleine Molekülzahlen: Ein Molekül kann offensichtlich nur auf eine einzige Weise auf ein Kästchen „verteilt“ werden, zwei Moleküle auf zwei Kästchen auf zwei Weisen, drei Moleküle auf drei Kästchen auf 3 mal 2 Weisen, nämlich zwei von ihnen immer auf zwei Weisen, wenn das dritte Kästchen von einem bestimmten der drei besetzt ist – und dies dreimal, weil drei verschiedene Moleküle vorhanden sind. Bei vier Molekülen und vier Kästchen finden wir in der gleichen Weise $4 \cdot 3 \cdot 2$ Möglichkeiten. Allgemein ergibt sich die Zahl der Anordnungen von $N$ Molekülen in $N$ Kästchen zu $1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots N = N!$ ($N$ Fakultät). Wir betrachten nun einen anderen Makrozustand, der dadurch gekennzeichnet sein soll, daß ein bestimmtes Kästchen unbesetzt und dafür ein bestimmtes

anderes mit zwei Molekülen besetzt ist. Da innerhalb des Kästchens keine besondere Anordnung der Moleküle angenommen werden soll, d.h., weil wir zwei Mikrozustände, die sich nur durch die Anordnung der Moleküle innerhalb eines Kästchens unterscheiden, als nur *einen* Mikrozustand zählen wollen, ist in diesem Falle die Hälfte aller $N!$ Anordnungen mit der anderen Hälfte identisch, d.h. ergibt denselben Makrozustand. Wenn wir ein Kästchen mit drei Molekülen besetzen und dafür zwei andere leerlassen, sinkt die Zahl der möglichen verschiedenen Anordnungen auf ein Sechstel usw. Allgemein gilt die folgende Gesetzmäßigkeit: Wenn $N$ die Gesamtzahl der Moleküle ist, und wir mit $n_1, n_2$ $n_3$ usw. bis $n_m$ die Zahl der Moleküle bezeichnen, die sich im 1., 2., 3. usw. bis $m$-ten Kästchen befinden sollen ($m$ = Zahl der Kästchen), so ist die Zahl der verschiedenen möglichen Anordnungen:

$$W = \frac{N!}{n_1!\, n_2!\, n_3! \cdots n_m!}\,. \tag{6}$$

Da die Gesamtzahl der Moleküle von deren Anordnung unabhängig ist, ergibt sich hierzu noch als zusätzliche Bestimmung:

$$N = \Sigma n_i\,. \tag{7}$$

Bei leeren Kästchen müssen wir $n_i = 0$ setzen und bei der Rechnung berücksichtigen, daß

$$0! = 1\,. \tag{8}$$

In Übereinstimmung mit unseren obigen Überlegungen erhalten wir für die Zahl der Möglichkeiten bei $N$ Molekülen und $m = N$ Kästchen, von denen jedes mit einem Molekül besetzt ist:

$$W = \frac{N!}{1!\,1!\,1!\cdots} = N! \tag{9}$$

Es ergibt sich also, daß eine gleichmäßige Besetzung aller Kästchen – in unserem Beispiel mit je einem Molekül – die größte Wahrscheinlichkeit besitzt. Dies gilt auch, wenn wir $m$ kleiner als $N$ machen, d.h. mit relativ großen Kästchen rechnen, in denen sich ziemlich viele Moleküle befinden. Für die Gleichverteilung ergibt sich – bei genauerer Nachrechnung ein um so schärferes Maximum der Wahrscheinlichkeit, je größer $N$ ist.

Die Zahl der verschiedenen Mikrozustände, die einen Makrozustand ergeben, nennt man die Zahl der Komplexionen und setzt sie gleich der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit des Makrozustandes. BOLTZMANNS Rechnungen ergeben als Beziehung zwischen der Entropie und der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit:

$$S = k \ln W\,. \tag{10}$$

Wir wollen diese Gleichung an Hand unserer Formeln überprüfen. Für die En-

tropieänderung bei der Expansion eines Mols eines idealen Gases erhielten wir die Beziehung:

$$\Delta s = s_2 - s_1 = R \ln \frac{v_2}{v_1}. \tag{11}$$

Diese Differenz ist positiv, wenn $v_2$ das größere Volumen ist. Wir wollen nun mit Hilfe der Statistik die Entropiezunahme berechnen, die durch Verdoppelung des Gasvolumens bewirkt wird. Die Thermodynamik liefert hierfür gemäß (17.11) das folgende Ergebnis:

$$s_2 - s_1 = R \ln 2. \tag{12}$$

Wir betrachten nun ein großes Volumen mit $N$ Molekülen und $N$ Kästchen. Der größte Teil der Kästchen soll aber leer sein. Das Gas ist also komprimiert und befindet sich nur in einem kleinen Teil aller Kästchen. Jedes Kästchen soll mit einer sehr großen Zahl Molekeln besetzt sein. Diese Zahl sei $n$. Unter Berücksichtigung des Gleichverteilungssatzes ist die Zahl der Komplexionen für diesen Zustand:

$$W_1 = \frac{N!}{(n!)^{N/n}}. \tag{13}$$

Der Exponent $N/n$ ergibt sich daraus, daß der Faktor $n!$ nur $N/n$-mal vorkommen kann, damit die Bedingung (17.7) erfüllt wird. Wir lassen jetzt das Gas expandieren auf das doppelte Volumen. Damit verringert sich die Besetzung der Kästchen auf den Wert $\frac{1}{2} n$, während sich die Zahl der Kästchen, die besetzt sind, verdoppelt. Für die Zahl der Komplexionen erhalten wir jetzt also:

$$W_2 = \frac{N!}{\left(\frac{n}{2}!\right)^{2N/n}}. \tag{14}$$

Die allgemeine BOLTZMANNsche Formel (17.10) ergibt für die Entropieänderung:

$$S_2 - S_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1} = k \ln \frac{(n!)^{N/n}}{\left(\frac{n}{2}!\right)^{2N/n}}. \tag{15}$$

Auf Grund der STIRLINGschen Formel:

$$n! \approx \left(\frac{n}{e}\right)^n \tag{16}$$

erhalten wir ohne weiteres:

$$S_2 - S_1 = k \ln \frac{\left(\frac{n}{e}\right)^N}{\left(\frac{1}{2}\right)^N \left(\frac{n}{e}\right)^N} = k \ln \frac{1}{\left(\frac{1}{2}\right)^N} = N \cdot k \ln 2. \tag{17}$$

Setzen wir $N = N_L$, d.h., rechnen wir gerade mit einem Mol Gas, so erhalten wir in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Thermodynamik [Formel (17.12)]:

$$s_2 - s_1 = N_L \cdot k \cdot \ln 2 = R \ln 2. \tag{18}$$

Die Rechnung führt natürlich zu dem prinzipiell gleichen Ergebnis, wenn wir beliebige andere Volumenänderungen ins Auge fassen, und ist nicht auf den Fall der Volumenverdoppelung beschränkt. Allgemein ist also auch durch die BOLTZMANN-Statistik bewiesen, daß

$$s_2 - s_1 = R (\ln v_2 - \ln v_1). \tag{19}$$

Demnach ist im Falle eines idealen Gases die thermodynamische Wahrscheinlichkeit einfach dem Volumen proportional, was ohne weiteres einleuchtend ist. Es ist wahrscheinlicher, daß sich die Moleküle eines Gases in einem gegebenen Volumen gleichmäßig verteilen, als daß sie sich in einem Bruchteil dieses Volumens zufällig anhäufen. Denn von den vielen gleich wahrscheinlichen Möglichkeiten der Molekularbewegung führt nur ein kleiner Bruchteil zu dieser besonderen Verteilung. Dies ist auch ganz analog der Feststellung, daß die Wahrscheinlichkeit, daß ein bestimmter Mensch sich in einem bestimmten Gebiet befindet, um so größer ist, je größer dieses Gebiet ist.

Es gibt noch eine ganz andere, sehr bedeutsame Art von Naturvorgängen, für die der zweite Hauptsatz aus prinzipiell denselben Gründen praktisch ohne Bedeutung ist: Es ist dies die thermische Wechselwirkung zwischen den Fixsternen des Universums, die nur durch den Austausch von Strahlungsenergie möglich ist. Obwohl die Wärmeübertragung durch Strahlung keineswegs ohne weiteres mit der direkten Wärmeleitung gleichgesetzt werden kann, würde doch, wie man nachweisen kann, der Entropiesatz auch für die Entwicklung des Universums gelten, wenn sich das Licht im unendlichen Weltall mit unendlicher Geschwindigkeit ausbreiten würde. Dann nämlich wäre es möglich, daß jeder Fixstern mit allen anderen Fixsternen des Universums in thermisches Gleichgewicht kommt. Da dies aber nicht möglich ist, weil das Licht eine endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit besitzt und die Zeiten, die das Licht für die Bewältigung kosmischer Dimensionen benötigt, groß sind verglichen mit der Zeit, in der die thermischen Prozesse in den Fixsternen ablaufen, kann es niemals zur Einstellung eines thermischen Gleichgewichtes zwischen den Fixsternen kommen. Demnach sind, vom in diesem Falle ganz abwegigen Gesichtspunkt des Entropiesatzes aus betrachtet, die jeweiligen besonderen Zustände der einzelnen Fixsterne extreme Schwankungserscheinungen gegenüber einem thermischen Durchschnitt des unendlichen Universums.

Daß von einem thermischen Gleichgewicht bei den Fixsternen überhaupt nicht die Rede sein kann, geht auch schon daraus hervor, daß in ihrem Innern enorme Temperaturunterschiede bestehen. Für den Mittelpunkt der Sonne berechnet man z.B. eine Temperatur von etwa 20 Millionen Grad, während die strahlende Oberfläche nur eine Temperatur von etwa 6000° K besitzt. Dieser riesige Temperaturunterschied ergibt sich wiederum aus der relativen Langsamkeit der Wärmeleitung – in diesem Falle zum großen Teil auch durch Kon-

vektionsströmungen der Sonnenmaterie herbeigeführt – gegenüber dem Tempo der Abstrahlung. Außerhalb des Fixsterns sorgt also die gewaltige Dimension des Raumes dafür, daß trotz der großen Geschwindigkeit der Strahlung (Lichtgeschwindigkeit) eine unüberbrückbare Verzögerung (Relaxation) entsteht, während im kleinen Innenraum des Sternes die Langsamkeit der Wärmeleitung die gleiche Wirkung hervorruft.

Diese Betrachtungen widerlegen eine fälschliche Auslegung des Entropiesatzes, die man als sogenannte Wärmetod-Theorie bezeichnet. Nach der Wärmetod-Theorie bedeutet das Gesetz von der ständigen Entropiezunahme, daß schließlich alle Energien des Universums in Wärmeenergie übergehen müßten. Dies würde nichts anderes besagen, als daß das Universum sich so entwickelt, daß schließlich überall die gleiche Temperatur herrscht.

Wollte man die Wärmetod-Theorie konsequent durchführen, so läuft sie übrigens auf die Behauptung hinaus, daß alle potentielle Energie in kinetische Energie der Molekularbewegung übergehen müsse. Der größte Vorrat an potentieller Energie ist aber Energie in Form von Ruhemasse. Um alle Ruhemasse in kinetische Energie zu überführen, müßte man aber gerade das Substrat zerstören, welches kinetische Energie aufnehmen kann, nämlich alle Teilchen mit Ruhemasse. Ganz offensichtlich ist der Entropiesatz innerhalb einer noch allgemeineren Gesetzmäßigkeit der Natur – in dialektischem Sinne – aufgehoben, durch welche bestimmt wird, daß Energie in Form von Ruhemasse infolge der Gravitation stets räumlicher Konzentration und Energie in Form von Strahlung (ohne Ruhemasse) allgemeiner Zerteilung und Zerstreuung zustrebt.

Gelegentlich findet man, daß zur Widerlegung der Wärmetod-Theorie das Argument vorgebracht wird, der Entropiesatz gelte nur für „abgeschlossene Systeme“. Dies Argument ist zwar richtig, aber nur in einem bestimmten Sinne. Zur Widerlegung der Wärmetod-Theorie ist es gänzlich fehl am Platze. Wie jedes Gesetz der Wissenschaft ist auch der Entropiesatz durch methodische Abstraktion gewonnen. In Anbetracht seiner Allgemeinheit ist es bei der theoretischen Darlegung des Entropiebegriffes notwendig – wie auch in anderen ähnlichen Fällen –, ein System zu postulieren, das nach außen völlig abgeschlossen ist. Gerade diese Methode der Abstraktion hat in der Wissenschaft eine große Bedeutung. Durch das prinzipielle und vollständige Absehen von den besonderen Einflüssen einer äußeren Umwelt wird erst das Gesetz in seiner Reinheit erkennbar. Selbstverständlich gibt man sich aber einer solchen wissenschaftlichen Bemühung nicht hin, um danach resigniert feststellen zu müssen, daß dieses Gesetz nur für Bedingungen gelte, die es in der vorausgesetzten Reinheit niemals geben kann, und daß hierdurch dann die Bedeutung und Gültigkeit des ganzen Gesetzes in Frage gestellt würde. Im Gegenteil, die Erfahrung und der Erfolg der Wissenschaft lehren, daß zwar nirgends in der Natur solche „reinen Bedingungen“ existieren, daß aber nichtsdestoweniger die allgemeinen Gesetze das Gemeinsame der verschiedenen Erscheinungen objektiv richtig zum Ausdruck bringen. Selbstverständlich kann man die Gültigkeit des Entropiesatzes beliebig erweitern, indem man sich das „abgeschlossene System“ beliebig räumlich erweitert vorstellt. Manche Autoren glauben nun, die Wärmetod-Theorie dadurch widerlegen zu können, daß sie erklären, daß die Unend-

lichkeit der Natur deshalb die unbegrenzte Gültigkeit des Entropiesatzes ausschließe, weil etwas Unendliches nicht als etwas Abgeschlossenes gedacht werden könne. Hier begegnet man einer naiven, mechanischen Vorstellung vom Begriff der Unendlichkeit. Wie oben dargelegt worden ist, ist der Entropiesatz für die Unendlichkeit des Weltalls nicht auf Grund eines metaphysischen Quantität-Qualität-Sprunges zwischen endlich und unendlich ungültig, sondern er wird unsinnig und unwirksam, weil seine Bedingungen (Einstellbarkeit des thermischen Gleichgewichts) nicht erfüllbar sind. Andererseits gilt selbstverständlich der Entropiesatz überall in der unendlichen Welt immer in dem Maße, wie seine Bedingungen erfüllt werden.

Im Grunde genommen entspringt die Wärmetod-Theorie einer primitiven mechanisch-metaphysischen Denkweise. Die Verfechter dieser Theorie hatten nicht begriffen, daß die Naturgesetze trotz der *Allgemeinheit* ihrer Gültigkeit zugleich in ihrer Gültigkeit stets auch beschränkt sind. Sie halten ein allgemeines Gesetz auch für unbeschränkt gültig, während es doch stets nur dann und nur in dem Maße gilt, wie auch die Bedingungen seiner Gültigkeit erfüllt sind. Weil die Wärmetodtheorie wissenschaftlich nicht haltbar ist, wird sie heute auch nirgends mehr von ernsthaften Wissenschaftlern vertreten.

Trotzdem wird sie gelegentlich auch heute noch in populären Darstellungen in der Form vertreten, die Welt sei aus einem Zustand minimaler Entropie hervorgegangen und strebe als Ganzes einem Entropiemaximum zu. Da, wie die statistische Thermodynamik im einzelnen darlegt, mit jeder Entropiezunahme mehr geordnete Energie in ungeordnete Wärmeenergie übergeht, wird deshalb behauptet, die Welt wäre von einem Zustand vollkommener Ordnung ausgegangen und entwickle sich zu einem Chaos. Merkwürdigerweise wird diese Behauptung dann als Beweis dafür angesehen, daß die Welt durch ein göttliches Wesen im Zustande völliger Ordnung geschaffen sei, wobei dieses göttliche Wesen seiner Schöpfung unglücklicherweise die Eigenschaft verliehen haben soll, unentrinnbar zu einem völligen Chaos zu entarten. Wie bereits dargelegt, haben diese Behauptungen jedoch keinerlei tragfähige wissenschaftliche Grundlage. Sie sind vielmehr ein Ausdruck dafür, daß die Vertreter rückständiger Gesellschaftsverhältnisse wohl die allgemeine Auflösung *ihrer* Ordnung bemerken, für die Entstehung einer neuen Ordnung aber blind sind. Weil sie nur im Alten, Untergehenden leben und unfähig sind, das Neue, Aufsteigende wahrzunehmen, müssen sie den herannahenden Untergang ihrer eigenen Ordnung fälschlich als den Untergang aller Ordnung ansehen.

## *§ 18. Allgemeine Bedingungen des Gleichgewichts*

In § 16 hatten wir als Definition der Entropie die Gleichung kennengelernt:

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}. \tag{1}$$

Hierin ist $dQ_{\text{rev}}$ der bei reversibler Zustandsänderung auftretende Wärmeeffekt. Wie schon in § 16 dargelegt, gilt allgemein für reversible und irreversible Zu-

standsänderungen:

$$S_2 - S_1 \geqq \int_1^2 \frac{dQ}{T} \tag{2}$$

oder

$$dS \geqq \frac{dQ}{T}, \tag{3}$$

worin das Gleichheitszeichen für reversible, das Ungleichheitszeichen für irreversible Prozesse gilt.

Wenn wir Systeme betrachten, die Arbeit nur als reversible Volumenarbeit leisten können, für die also gilt:

$$dA = -p\,dV, \tag{4}$$

so können wir die Aussage des ersten Hauptsatzes folgendermaßen formulieren:

$$dU + p\,dV = dQ. \tag{5}$$

Nach Umformung von (18.3) in

$$T\,dS \geqq dQ \tag{6}$$

können wir also die beiden Hauptsätze in folgender Gleichung zusammenfassen:

$$dU + p\,dV \leqq T\,dS. \tag{7}$$

Betrachten wir jetzt einen isothermen und reversiblen Prozeß, so gilt unter Berücksichtigung von (18.4)

$$dA = dU - T\,dS \text{ (reversibel)}. \tag{8}$$

Dementsprechend gilt bei einem irreversiblen Prozeß die Ungleichung:

$$dA < dU - T\,dS \text{ (irreversibel)}. \tag{9}$$

Hieraus ergibt sich, daß – bei differentiell kleinen Änderungen – die gewinnbare Arbeit bei reversiblem Verlauf maximal ist. Halten wir die Temperatur konstant, so gilt das auch für endliche Prozesse:

$$A = \Delta U - T\Delta S = (U_2 - TS_2) - (U_1 - TS_1). \tag{10}$$

*Die reversible isotherme Arbeit* hängt also nur vom Ausgangs- und vom Endzustand ab, sie *ist* damit *gleich der Änderung* einer *Zustandsgröße*. Man nennt diese Zustandsgröße „Freie Energie" und bezeichnet sie mit $F$:

$$F = U - TS. \tag{11}$$

Die Bezeichnung „Freie Energie" bringt hierbei in treffender Weise zum Ausdruck, daß $F$ derjenige Teil der inneren Energie $U$ ist, der günstigstenfalls bei einem reversiblen isothermen Prozeß in Arbeit umgewandelt werden kann.

Auf Grund der Definitionsgleichung der Enthalpie

$$H = U + pV \tag{12}$$

können wir (18.11) umformen in

$$F = H - pV - TS. \tag{13}$$

Setzen wir

$$F + pV = G, \tag{14}$$

so erhalten wir

$$G = H - TS. \tag{15}$$

Diese Beziehung ist Gleichung (18.11) völlig analog, nur daß an Stelle von $U$ die Enthalpie $H$ getreten ist. $G$ bezeichnet man deshalb auch als „freie Enthalpie" oder nach dem Schöpfer dieses Begriffes als das „GIBBSsche Potential". Bei konstantem Druck ist nach (18.14)

$$\Delta G = \Delta F - (-p \cdot \Delta V) = \Delta F - A_{\mathrm{Vol}}. \tag{16}$$

Die Differenz zwischen der Gesamtarbeit und der Volumenarbeit nennt man auch Nutzarbeit (das kann z.B. Oberflächenarbeit oder elektrische Arbeit sein). Es gilt also:

Bei isotherm-isobaren reversiblen Prozessen ist die Nutzarbeit gleich der Änderung der Freien Enthalpie. (Bei isochoren Prozessen sind „Arbeit" und „Nutzarbeit" dasselbe.) Die isotherm-isobare (bzw. -isochore) reversible Nutzarbeit bei chemischen Reaktionen während eines Mols Formelumsatz werden wir später auch als „Reaktionsarbeit" bezeichnen.

Bei einem idealen Gas ist z.B.

$$G = F + nRT. \tag{17}$$

Wenn wir (18.11) differenzieren, erhalten wir:

$$dF = dU - TdS - SdT. \tag{18}$$

Aus (18.7) erhalten wir bei reversiblen Änderungen durch Umformung:

$$dU = TdS - pdV, \tag{19}$$

womit (18.18) übergeht in

$$dF = -SdT - pdV. \tag{20}$$

Die partiellen Ableitungen von $F$ sind also:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p. \tag{21}$$

Analog können wir auch (18.14) differenzieren und erhalten

$$dG = dF + pdV + Vdp. \tag{22}$$

Setzen wir (18.20) ein, so erhalten wir

$$dG = -SdT + Vdp. \tag{26}$$

Wir stellen fest, daß diese Formel der für $dF$ [Gleichung (18.20)] sehr ähnelt.

Die partiellen Ableitungen von $G$ sind also:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V. \tag{27}$$

Es ergibt sich also

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S. \tag{28}$$

Dies heißt, daß die Temperaturabhängigkeit der freien Energie bei konstantem Volumen ebensogroß ist wie die Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie bei konstantem Druck.

Nachfolgend wollen wir noch einmal die sämtlichen wichtigsten allgemeinen Formeln, über die wir jetzt verfügen, zusammenstellen;

$$\begin{aligned} & & dU &= TdS - pdV, \\ F &= U - TS, & dH &= TdS + Vdp, \\ G &= H - TS, & dF &= -SdT - pdV, \\ & & dG &= -SdT + Vdp. \end{aligned} \tag{29}$$

Die Differentiale (18.29) wurden unter der Voraussetzung abgeleitet, daß es sich um reversible Zustandsänderungen handelt. Sie gelten aber in der hingeschriebenen Form streng, solange keine Änderungen anderer Zustandsvariabler zugelassen werden, als die in den Formeln jeweils angegebenen. Die Gleichung (18.26) gibt z.B. die Abhängigkeit der freien Enthalpie von Druck und Temperatur exakt wieder. Man kann dies auch so ausdrücken: Bei gegebenem $S$ und $p$ ist $dG$ vollständig durch $dT$ und $dV$ bestimmt. (18.26) ist ein vollständiges Differential. Damit zwischen der linken und der rechten Seite ein Ungleichheitszeichen für einen irreversiblen Prozeß gesetzt werden kann, müssen noch andere Änderungen des Systems in Betracht gezogen werden, die irreversibel bei konstantem $T$ und $p$ verlaufen können. Gehen wir hierfür auf Gleichung (18.7) zurück, so können wir von ihr aus unter Aufrechterhaltung des Ungleichheitszeichens für eine solche zusätzliche irreversible Veränderung an Stelle der Gleichung (18.26) erhalten:

$$dG < -SdT + Vdp. \tag{30}$$

Ein solche weitere unabhängige Variable ist z.B. die Zusammensetzung des Systems. Solche Veränderungen der Zusammensetzung sind nun das Wesentliche bei chemischen Reaktionen.

Analog der Definition der Reaktionsenergie und der Reaktionsenthalpie definieren wir die Reaktionsarbeit $\mathfrak{A}$ wie folgt:

$$\mathfrak{A} = \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{V,T}. \tag{31}$$

Unter Berücksichtigung von Änderungen der Reaktionslaufzahl $\lambda$, d.h. bei Ablauf einer chemischen Reaktion, geht also Gleichung (18.20) über in

$$dF = -S\,dT - p\,dV + \mathfrak{A}\,d\lambda. \tag{32}$$

Nun ist nach (18.14)

$$F = G - pV, \tag{33}$$

woraus wir durch Differentiation erhalten

$$dF = dG - p\,dV - V\,dp. \tag{34}$$

Setzen wir dies für $dF$ in (18.32) ein, so erhalten wir

$$dG = -S\,dT + V\,dp + \mathfrak{A}\,d\lambda. \tag{35}$$

Hieraus folgt, daß auch gilt:

$$\mathfrak{A} = \left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{p,T}. \tag{36}$$

Die Gleichung (18.35) und die Ungleichung (18.30) sind nur miteinander verträglich, wenn gilt:

$$\mathfrak{A}\,d\lambda < 0. \tag{37}$$

Ein Gleichgewicht ist nun allgemein bei isothermen Prozessen dadurch charakterisiert, daß jede Entfernung des Systems aus der Gleichgewichtslage – unabhängig von der Richtung, in welche diese Entfernung erfolgt – Nutzarbeit erfordert. Umgekehrt wird bei jedem Vorgang, der das System dem Gleichgewicht nähert, Arbeit gewonnen werden können (nämlich in dem Maße, wie der Vorgang reversibel abläuft). Da nun $\left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_v$ bzw. $\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_p$ diese Reaktionsarbeit darstellen, müssen $F$ bzw. $G$ bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen ($F$) bzw. konstantem Druck ($G$) in Abhängigkeit von $\lambda$ im Gleichgewicht ein Minimum haben. Dann nämlich muß bei jeder Änderung von $\lambda$ nach der einen wie nach der anderen Seite des Gleichgewichts die gewinnbare Arbeit $dF$ bzw. $dG$ kleiner als Null sein, d.h., es ist Nutzarbeit *erforderlich*. Im Gleichgewicht, d.h. im Minimum der Funktionen $F = f(\lambda)$ bzw. $G = f(\lambda)$, müssen also $dF$ und $dG$ gleich Null sein. Nach (18.32) und (18.35) ist dies bei konstantem $T$ und $v$, resp. $T$ und $p$ aber nur möglich, wenn

$$\boxed{\mathfrak{A} = 0.} \tag{38}$$

Dies ist die allgemeinste Bedingung für das chemische Gleichgewicht. Gleichung (18.38) ist allgemeingültiger, als ihre Herleitung vermuten läßt. Sie liefert z.B. auch die Gleichgewichtsbedingungen für adiabatische Reaktionen.

Betrachten wir noch das Ungleichheitszeichen in (18.37). Wir wollen, wie schon eben, $T$ und $v$ bzw. $T$ und $p$ während der Reaktion konstant halten. Dann können also offenbar $dG$ und $dF$ um so kleiner sein, je weniger man Reaktionsarbeit leisten läßt, d.h. je mehr man die Reaktion irreversibel ver-

laufen läßt. Die volle Reaktionsarbeit $\mathfrak{A}$ kann man nur gewinnen, wenn man die Reaktion reversibel verlaufen läßt. Wenn man die Reaktion durch Zufuhr von Arbeit in umgekehrter Richtung vor sich gehen läßt, so werden $dG$ bzw. $dF$ sogar größer als $\mathfrak{A}\,d\lambda$. Einen solchen Vorgang nennt man einen „unnatürlichen" Vorgang, weil er nur künstlich durch äußeren Zwang herbeigeführt werden kann und niemals von selbst eintritt. Durch das Ungleichheitszeichen $<$ in der Formel (18.37) wird also auch die Richtung festgelegt, in welcher eine Reaktion von selbst verläuft (siehe auch Seite 133). Man kann dies auch folgendermaßen ausdrücken: Weil bei irreversiblem Verlauf der Reaktion $dF$ bzw. $dG$ danach streben, so klein wie möglich zu werden, findet die Reaktion ihr Ende, wenn $F$ bzw. $G$ ein Minimum erreichen, wenn also $dF$ und $dG$ Null werden. Und diese Bedingung wird gerade im Gleichgewicht erfüllt.

## *§ 19. Der thermodynamische Beweis des Massenwirkungsgesetzes und die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten*

*Das chemische Potential.* Wir definieren das chemische Potential eines Stoffes als das partielle molare GIBBSsche Potential:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j} = \mu_i; \quad G = \Sigma n_i \mu_i. \tag{1}$$

Bei Konstanthaltung von $T$ und $p$ sowie beliebiger weiterer unabhängiger Variablen (z.B. der Oberfläche) gilt also auch:

$$dG_{p,T} = \Sigma \mu_i dn_i. \tag{2}$$

Dementsprechend können wir nun die Gleichung für das Differential des GIBBSschen Potentials (18.26) erweitern:

$$dG = -S\,dT + v\,dp + \Sigma \mu_i\,dn_i. \tag{3}$$

Analog definieren wir die partiellen molaren Enthalpien und Entropien

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p} = s_i; \quad S = \Sigma n_i s_i; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,p} = h_i; \quad H = \Sigma n_i h_i. \tag{4}$$

Differenzieren wir (19.1) nach $T$, so erhalten wir:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \Sigma n_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_p = -S = -\Sigma n_i s_i. \tag{5}$$

Demnach gilt auch die Beziehung:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_p = -s_i. \tag{6}$$

Analog kann man beweisen, daß zwischen allen partiellen molaren Größen die gleichen Beziehungen bestehen, wie zwischen den ursprünglichen Funktionen. Wir erhalten also die Beziehungen:

$$\mu_i = h_i - T s_i, \tag{7}$$

$$d\mu_i = - s_i dT + v_i dp. \tag{8}$$

Wegen (18.34) folgt aus (19.3)

$$dF = - S dT - p dV + \Sigma \mu_i dn_i. \tag{9}$$

Es ist also auch

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V,T} = \mu_i. \tag{10}$$

Wir erkennen, daß das chemische Potential nicht nur das partielle molare GIBBSsche Potential, sondern zugleich auch die partielle molare freie Energie ist.

Als Reaktionsarbeit bezeichnen wir die bei völlig reversibler isothermer isobarer Durchführung des Prozesses gewinnbare Nutzarbeit je Formelumsatz. Wenn die freie Enthalpie einer Formelmenge Ausgangsstoffe $G_a$ beträgt und die der entsprechenden Menge Endprodukte $G_e$, so ist die Reaktionsarbeit also:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{p,T} = \mathfrak{A} = G_e - G_a. \tag{11}$$

Für $G_a$ und $G_e$ gilt auch:

$$G_e = \Sigma n_{ie} \mu_{ie}; \quad G_a = \Sigma n_{ia} \mu_{ia}. \tag{12}$$

Wenn wir durch das Zeichen $\nu$ zum Ausdruck bringen, daß wir die Formelmolzahlen der verschwindenden Stoffe (Ausgangsstoffe) negativ und die der entstehenden Stoffe (Endprodukte) positiv zählen wollen, können wir auch einfacher schreiben:

$$\mathfrak{A} = \Sigma \nu_i \mu_i. \tag{13}$$

Wenn zwischen Ausgangsstoffen und Endprodukten Gleichgewicht herrscht, so gilt einfach:

$$G_e = G_a; \; G_e - G_a = \mathfrak{A} = 0. \tag{14}$$

Unter Gleichgewichtsbedingungen kann also ohne äußere Arbeit die Reaktion ebensogut in der einen, wie in der anderen Richtung verlaufen, ohne daß es hierzu mehr als eines unendlich kleinen Zwanges bedarf. Der Grund liegt darin, daß im Gleichgewicht die freien Enthalpien auf beiden Seiten gleich sind. Die Tatsache, daß nur bei ganz bestimmten Zusammensetzungen des Reaktionsgemisches Gleichgewicht herrschen kann, liegt darin begründet, daß die freie Energie wie auch das GIBBSsche Potential von der Zusammensetzung abhängig sind. Im Gleichgewicht ist die Zusammensetzung der Mischung so, daß die chemischen Potentiale gerade den Betrag erreichen, bei welchem sich die allgemeine Bedingung

$$\mathfrak{A} = \Sigma \nu_i \mu_i = 0 \tag{15}$$

erfüllt. Um die Gleichgewichtsbedingungen anwenden zu können, muß man die Abhängigkeit der chemischen Potentiale sämtlicher Stoffe von der Zusammensetzung kennen.

Wir beginnen hierzu mit der Berechnung des chemischen Potentials eines reinen idealen Gases.

Nach (19.1) ist hier

$$\mu = \frac{G}{n} = h - Ts. \tag{16}$$

Die Enthalpie hängt nur von der Temperatur ab, die Entropie nach (16.35) auch vom Druck:

$$\left.\begin{aligned} h &= {}^0h(T), \\ s &= {}^0s(T) - R\ln p. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Das gibt in (19.16) mit

$${}^0\mu = {}^0h - T\,{}^0s \tag{18}$$

$$\mu = {}^0\mu(T) + RT\ln p. \tag{19}$$

Durch Differenzieren können wir bestätigen, daß tatsächlich gilt:

$$\left(\frac{\partial\mu}{dp}\right)_T = \frac{RT}{p} = v. \tag{20}$$

Wir betrachten nun eine Mischung idealer Gase. Wie wir wissen, beeinflussen sich in einem idealen Gas die Moleküle nicht. Abgesehen von den Zusammenstößen, bewegt sich jedes Molekül unabhängig von allen anderen. Für jede Komponente der Mischung ist der gesamte Raum des Gasvolumens in gleicher Weise zugänglich. Wenn wir zwischen einer der Mischungskomponenten und einem Raum außerhalb der Mischung eine Verbindung herstellen würden, die nur für die Moleküle dieser einen Art durchlässig ist, dann würde sich durch diese semipermeable Wand hindurch der Austausch der Moleküle des Außenraumes mit den Molekülen des Innenraumes in jeder Hinsicht genau in der gleichen Weise vollziehen, als ob alle anderen Moleküle der Mischung gar nicht vorhanden wären. Insbesondere gilt, daß die reversible isotherme isobare Nutzarbeit bei Zufügung oder Wegnahme einer bestimmten Menge des Gases von der Anwesenheit der anderen Gase unabhängig ist. Hieraus können wir den Schluß ziehen, daß das chemische Potential jeder Komponente der Mischung gerade so groß ist, wie sie es auch in Abwesenheit aller anderen Komponenten wäre. Wir brauchen dazu nur an Stelle des Druckes des reinen Gases seinen Partialdruck in der Gasmischung einzuführen. Es ist also

$$\mu_i = {}^0\mu_i(T) + RT\ln p_i. \tag{21}$$

Wir hätten auch (19.21) mit (19.7) direkt aus (16.37) herleiten können. (In (19.17), (19.19) und (19.21) ist übrigens der Standarddruck ${}^0p$ gleich 1 Atm gesetzt worden.)

Wegen $p_i = x_i p$ kann man auch schreiben

$$\mu_i = {}^0\mu_i(T) + RT \ln p + RT \ln x_i. \tag{22}$$

Ziehen wir die Druckabhängigkeit von $\mu$ mit ins Grundpotencial, so ergibt sich

$$\mu_i = {}^0\mu_i\,(T,p) + RT \ln x_i. \tag{23}$$

Gleichung (19.23) gilt nur für ideale Gase. Der Verlauf dieser Funktion in Abhängigkeit von $x_i$ ist in *Abbildung 47* dargestellt. In realen Gasen finden wir Abweichungen, noch größere in flüssigen Mischungen. Um die Abweichungen formal zu berücksichtigen, definieren wir den Begriff der Aktivität ($a$) dadurch, daß wir setzen

$$\mu_i = {}^0\mu_i + RT \ln a_i. \tag{24}$$

Dies ist einfach eine an die Stelle des Molenbruchs tretende Größe, die denselben Wert hat wie der Molenbruch, wenn der Stoff sich wie ein ideales Gas verhalten würde. Außerdem definieren wir noch den Aktivitätskoeffizienten $f$:

$$a_i = x_i \cdot f_i. \tag{25}$$

Bei idealen Gasmischungen sind die $f_i = 1$, bei realen Gasmischungen liegen die Werte des $f_i$ meist nahe bei 1. Nur bei flüssigen Mischungen finden wir zum Teil erhebliche Abweichungen. Wir finden hier aber, daß bei kleinen Molenbrüchen die $f_i$ sich auch bei flüssigen Mischungen mit abnehmenden $x_i$ dem Wert 1 beliebig nähern. Auf Grund der GIBBS-DUHEMschen Gleichung nähert sich in diesem Fall (verdünnte Lösung) auch der Aktivitätskoeffizient des Lösungsmittels dem Werte 1. Aus (23) und (24) folgt

$$\mu_i = {}^0\mu_i + RT \ln x_i + RT \ln f_i. \tag{26}$$



Abb. 47. Darstellung der Funktion $\mu_i = {}^0\mu_i + RT \ln x$

Mit Gleichung (19.26) verfügen wir jetzt über die gesuchte Beziehung zwischen chemischem Potential und Zusammensetzung. Wir können also statt (19.15) schreiben:

$$\Sigma \nu_i\, \mu_i = \Sigma \nu_i\, {}^0\mu_i + \Sigma \nu_i\, RT \ln a_i = 0. \tag{27}$$

Sinngemäß bezeichnen wir $\Sigma \nu_i\, {}^0\mu_i$ als die *Grundreaktionsarbeit* ${}^0\mathfrak{A}$, so daß wir erhalten:

$${}^0\mathfrak{A} = -RT\, \Sigma \nu_i \ln a_i. \tag{28}$$

Dies können wir wie folgt vereinfachen:

$$^0\mathfrak{A} = -RT \ln \Pi a_i^{\nu_i}. \tag{29}$$

Da die Grundreaktionsarbeit eine konstante Größe ist (bei konstantem $T$ und $p$), muß auch das Produkt

$$\Pi a_i^{\nu_i} \equiv \frac{(a_{k+1}^{\nu k+1} \cdot a_{k+2}^{\nu k+2} \cdots)_e}{(a_1^{|\nu_1|} \cdot a_2^{|\nu_2|} \cdots)_a} = \text{const} \tag{30}$$

eine Konstante sein. Unschwer erkennen wir, daß diese Konstante die Gleichgewichtskonstante des Massenwirkungsgesetzes ist. *Damit ist das MWG thermodynamisch bewiesen.*

*Temperatur- und Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten.* Differenziert man die allgemeine Beziehung

$$G = H - TS \tag{31}$$

nach $\lambda$, so erhält man

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{p,T} - T\left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{p,T}. \tag{32}$$

Die partiellen Differentialquotienten

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{p,T} = \mathfrak{A}; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{p,T} = \mathfrak{H}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{p,T} = \mathfrak{S} \tag{33}$$

bezeichnen wir als Reaktionsarbeit, Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie. Die ersten beiden haben wir bereits kennengelernt. An Stelle von (19.31) können wir also auch schreiben

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{H} - T\mathfrak{S}. \tag{34}$$

Zerlegen wir $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{S}$ in ihre partiellen Größen, so gilt also

$$\mathfrak{A} = \Sigma \nu_i \mu_i; \quad \mathfrak{H} = \Sigma \nu_i h_i; \quad \mathfrak{S} = \Sigma \nu_i s_i. \tag{35}$$

Eine (19.33) ganz entsprechende Gleichung gilt auch für die Grundreaktionsarbeit

$$^0\mathfrak{A} = {}^0\mathfrak{H} - T\,{}^0\mathfrak{S}. \tag{36}$$

Die Größen $^0\mathfrak{H}$ und $^0\mathfrak{S}$ bezeichnen wir als Grundreaktionsenthalpie und Grundreaktionsentropie.

Die Werte von $^0\mathfrak{H}$ und $^0\mathfrak{S}$ lassen sich auf Grund der Beziehungen

$$^0\mathfrak{H} = \Sigma \nu_i\, {}^0h_i; \quad {}^0\mathfrak{S} = \Sigma \nu_i\, {}^0s_i \tag{37}$$

aus den tabellierten elementaren Bildungsenthalpien und -entropien berechnen. Diese Werte sind in den Tabellen gewöhnlich für die Temperatur 25° C = 298° K angegeben. (Diese Temperatur wird im folgenden mit $\vartheta$ bezeichnet.) Mit ihrer Hilfe läßt sich also die Gleichgewichtskonstante jeder chemischen Reaktion

berechnen (bei 25° C), die zwischen den in der Tabelle aufgeführten Verbindungen überhaupt denkbar ist.

Nach Gleichung (19.28) gilt

$$^0\mathfrak{A} = -RT\ln K = {}^0\mathfrak{H} - T\,{}^0\mathfrak{S}. \tag{38}$$

Für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten erhält man also

$$\ln K = -\frac{^0\mathfrak{H}}{RT} + \frac{^0\mathfrak{S}}{R}. \tag{39}$$

Diese Beziehung gibt auch die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten wieder. Da $^0\mathfrak{H}$ und $^0\mathfrak{S}$ selbst von der Temperatur abhängen, können jedoch nicht die aus den für 298° K gültigen Tabellenwerten berechneten Werte $^0\mathfrak{H}_\vartheta$ und $^0\mathfrak{S}_\vartheta$ in diese Gleichung eingesetzt werden. Nach dem KIRCHHOFFschen Satz gilt für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie

$$^0\mathfrak{H}_T = {}^0\mathfrak{H}_\vartheta + \int_\vartheta^T \Sigma \nu_i c_{pi}\, dT. \tag{40}$$

Für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsentropie gilt

$$^0\mathfrak{S}_T = {}^0\mathfrak{S}_\vartheta + \int_\vartheta^T \frac{\Sigma \nu_i c_{pi}}{T}\, dT. \tag{41}$$

Differenzieren wir (19.39) nach $T$, so erhalten wir unter Berücksichtigung von (19.40) und (19.41)

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{^0\mathfrak{H}}{RT^2}. \tag{42}$$

Das ist die *VAN'T HOFFsche Reaktionsisobare*, die angibt, wie die Gleichgewichtskonstante von der Temperatur abhängt. Für Reaktionen, die bei konstantem Volumen ablaufen, erhält man entsprechend

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_v = \frac{^0\mathfrak{U}}{RT^2}. \tag{43}$$

(VAN'T HOFFsche Reaktionsisochore)

Statt (42) kann man auch schreiben

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)}\right)_p = -\frac{^0\mathfrak{H}}{R}. \tag{44}$$

Trägt man ln $K$ gegen $1/T$ auf, so gibt die Steigung der Kurve in jedem Punkt die zu dieser Temperatur gehörige Reaktionsenthalpie (also Reaktionswärme) an. Da $^0\mathfrak{H}$ nicht sehr stark von der Temperatur abhängt, so erhält man bei nicht allzu großen Temperaturintervallen praktisch meist Gerade.

Die Druckabhängigkeit von $K$ ergibt sich aus der Druckabhängigkeit der Entropie nach (19.38) zu

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{{}^0\mathfrak{V}}{RT}. \tag{45}$$

Für das Grundreaktionsvolumen ${}^0\mathfrak{V}$ kann nach (12.20) näherungsweise $\delta_{\text{gase}} \cdot \frac{RT}{p}$ gesetzt werden. Bei Gasreaktionen pflegt man aber meist die Druckabhängigkeit der Entropie (und damit des chemischen Potentials) in das Restglied zu übernehmen, so daß die Grundentropie druckunabhängig wird. Das bedeutet, man wählt im MWG für Gase, die an der Reaktion teilnehmen, den Partialdruck als Konzentrationsmaß. Dann ist

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T \approx 0. \tag{46}$$

(Das $\approx$-Zeichen in (46) rührt daher, daß bei den kondensierten Stoffen, die an der Reaktion teilnehmen, das Grundvolumen zwar sehr klein, aber nicht Null ist.)

Gleichung (19.46) bedeutet nicht, daß Gleichgewichte nicht druckabhängig sein können. In Gasreaktionen mit Änderung der Gasmolzahl hängt das Gleichgewicht vom Druck ab, aber die Druckabhängigkeit ist in den Partialdrücken im MWG explizit enthalten, während $K$ in jedem Fall praktisch nur von der Temperatur abhängt.

Wenn wir (19.40) und (19.41) in (19.39) einsetzen, erhalten wir eine exakte Formel für $K$:

$$\ln K = -\frac{{}^0\mathfrak{H}_\vartheta}{RT} + \frac{{}^0\mathfrak{S}_\vartheta}{R} + \frac{1}{R}\left[\int\limits_\vartheta^T \frac{\Sigma\nu_i c_{pi}}{T}\,dT - \frac{1}{T}\int\limits_\vartheta^T (\Sigma\nu_i c_{pi})\,dT\right]. \tag{47}$$

Zur vollständigen Berechnung von $T$ ist also neben den (aus Tabellen zu entnehmenden) Werten von ${}^0\mathfrak{H}_\vartheta$ und ${}^0\mathfrak{S}_\vartheta$ die Kenntnis der spezifischen Wärmen aller Reaktionsteilnehmer in ihrer Temperaturabhängigkeit erforderlich. In den meisten Fällen kann man (19.47) wesentlich vereinfachen.

*Erste* ULICH*sche Näherung*. Wir setzen

$$\Sigma\nu_i c_{pi} = 0. \tag{48}$$

Warum das oft berechtigt ist, haben wir S. 117 schon auseinandergesetzt.

$$\ln K = -\frac{{}^0\mathfrak{H}_\vartheta}{RT} + \frac{{}^0\mathfrak{S}_\vartheta}{R}. \tag{49}$$

Differenzieren wir (19.49), so erhalten wir

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{{}^0\mathfrak{H}_\vartheta}{RT^2}. \tag{50}$$

Gleichung (19.49) besagt, daß bei Auftragung von $\ln K$ gegen $\frac{1}{T}$ eine gerade Linie mit der Neigung $\frac{^0\mathfrak{H}}{R}$ erhalten wird. Abbildung 48, die die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten der HJ-Dissoziation wiedergibt, zeigt eine vorzügliche Bestätigung dieser Gesetzmäßigkeit. Auch bei Reaktionen in Lösungen, sogar bei Eiweißreaktionen, wird Gleichung (19.81) gut bestätigt (Abbildung 49). Die Beispiele zeigen, daß durch Messung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten $^0\mathfrak{H}_\vartheta$ und $^0\mathfrak{S}_\vartheta$ leicht bestimmt werden können.

Abb. 48. Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $2\,HJ \rightleftharpoons H_2 + J_2$ (nach BODENSTEIN)

Betrachten wir eine Gasreaktion ohne Änderung der Molzahl, z. B.

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,NO\,, \tag{51}$$

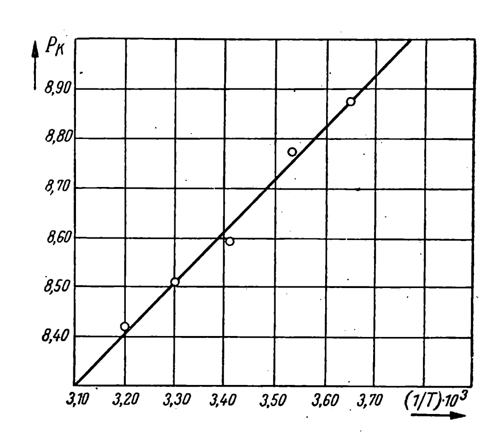



Abb. 49. Temperaturabhängigkeit der Methämoglobinhydrolyse

so erhalten wir aus den Tabellenwerten folgende Werte

$$^0\mathfrak{H}_\vartheta = +\,43{,}2\ \text{kcal/Mol}; \quad ^0\mathfrak{S}_\vartheta = +\,5{,}86\ \text{cal/grad Mol}. \tag{52}$$

Wir wollen die Temperatur berechnen, bei welcher die Gleichgewichtskonstante $K_p$ dieser Reaktion den Wert 1 besitzt. In diesem Falle gilt also

$$-RT \ln 1 = 0 = {^0\mathfrak{H}_\vartheta} - T\,{^0\mathfrak{S}_\vartheta}. \tag{53}$$

Es ist also

$$^0\mathfrak{H}_\vartheta = T\,^0\mathfrak{S}_\vartheta . \qquad (54)$$

Die gesuchte Temperatur ist

$$T = \frac{^0\mathfrak{H}_\vartheta}{^0\mathfrak{S}_\vartheta} = \frac{43\,000}{5{,}86}\,\mathrm{grad} = 7380^\circ\,\mathrm{K}. \qquad (55)$$

Bei dieser Temperatur gilt also

$$\frac{(p_{NO})^2}{p_{O_2}\cdot p_{N_2}} = 1 \quad (T = 7380^\circ\,\mathrm{K}). \qquad (56)$$

Wenn das Reaktionsgemisch durch Dissoziation von reinem NO oder aus einem Gemisch molar gleicher Mengen $N_2$ und $O_2$ entstanden ist, gilt im Gleichgewicht bei dieser Temperatur ($K_p = 1$)

$$p_{NO} = p_{O_2} = p_{N_2}. \qquad (57)$$

Es finden sich also in diesem Fall im Reaktionsgemisch die beiden Ausgangsstoffe und das Endprodukt alle in gleichen Konzentrationen. Mit anderen Worten heißt dies auch, daß im Durchschnitt ebensoviele Vereinigungen von Stickstoffatomen mit Sauerstoffatomen vorkommen wie von Sauerstoffatomen mit Sauerstoffatomen und von Stickstoffatomen mit Stickstoffatomen. Keine dieser drei Möglichkeiten ist also vor den anderen bevorzugt. Wenn wir unter dem Begriff „Affinität" ein Maß für die Neigung zweier Atome, sich miteinander zu verbinden, verstehen wollen, dann sind in unserem Fall also die Affinitäten der gleichartigen Atome untereinander ebensogroß wie die Affinität der Verbindung ungleichartiger Atome miteinander. Da für $K_p = 1$ die Grundreaktionsarbeit $^0\mathfrak{A}$ den Wert Null besitzt, kann man $^0\mathfrak{A}$ als ein Maß dafür ansehen, wie stark die Affinitäten für das Zustandekommen der Verbindungen der einen oder der anderen Seite der Reaktionsgleichung überwiegen. Da im vorliegenden Fall $^0\mathfrak{H}$ und $^0\mathfrak{S}$ positive Werte haben, verschiebt sich das Gleichgewicht oberhalb 7380° K zugunsten des NO und unterhalb dieser Temperatur zugunsten der Dissoziationsprodukte. Hieran sieht man deutlich, daß $^0\mathfrak{H}$ allein nicht die für die chemische Affinität entscheidende Größe ist. Abgesehen von der Temperaturabhängigkeit von $^0\mathfrak{H}$ und $^0\mathfrak{S}$ kann man sagen, daß sich mit sinkender Temperatur immer mehr der Einfluß von $^0\mathfrak{H}$ und mit steigender Temperatur derjenige von $^0\mathfrak{S}$ geltend macht. Beim absoluten Nullpunkt wäre nur noch $^0\mathfrak{H}$ entscheidend und damit das BERTHELOTsche Prinzip erfüllt. Trotzdem kommt in dem mit der Temperatur wachsenden Einfluß von $^0\mathfrak{S}$ auch eine energetische Seite der Wechselwirkung zwischen den Atomen zur Wirkung: Jede der in der Reaktion miteinander im Gleichgewicht stehenden Molekelarten $N_2$, $O_2$ und NO kommt außer in einem Grundzustand in einer Reihe höherer, d. h. energiereicherer, angeregter Zustände vor. Wenn wir die Energiebeträge dieser Zustände mit $E_1, E_2, E_3, \ldots, E_n$ bezeichnen und einen beliebigen von ihnen mit $E_i$, so ist nach dem BOLTZMANNschen $e$-Satz die Zahl der Moleküle, die durchschnittlich in diesem Energiezustand vorkommen, proportional zu

$$e^{-\frac{E_i}{RT}}. \qquad (58)$$

Je nach der Zahl und Höhe der bei $N_2$, $O_2$ und NO vorkommenden Energieniveaus und der Temperatur kommen also diese Moleküle in den höheren angeregten Zuständen vor. Stehen alle drei Gase miteinander im Gleichgewicht, so gilt der BOLTZMANNsche $e$-Satz offenbar für alle möglichen Energiezustände aller drei Molekelarten zugleich, so daß der Gleichgewichtszustand einfach dadurch charakterisiert ist, daß jeder Zustand

mit der ihm durch den $e$-Satz vorgeschriebenen Häufigkeit besetzt ist. Aus diesen Überlegungen wird auch erkennbar, auf welche Weise die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen sowohl in der Enthalpie- als auch Entropiefunktion einwirkt (Erwachen neuer energetischer Freiheitsgrade).

*Zweite Näherung.* Kann man $\Sigma \nu_i c_{pi}$ nicht mehr vernachlässigen, so ist es doch oft gerechtfertigt, dafür innerhalb eines gewissen Temperaturbereiches einen konstanten Wert anzusetzen:

$$\Sigma \nu_i c_{pi} = \text{const} = a. \tag{59}$$

Damit wird aus (19.47)

$$\ln K = -\frac{{}^0\mathfrak{H}_\vartheta}{RT} + \frac{{}^0\mathfrak{S}_\vartheta}{R} + \frac{a}{R}\,\mathfrak{F}\left(\frac{T}{\vartheta}\right). \tag{60}$$

$\mathfrak{F}\left(\frac{T}{\vartheta}\right)$ steht dabei als Abkürzung für

$$\mathfrak{F}\left(\frac{T}{\vartheta}\right) = \ln\frac{T}{\vartheta} + \frac{\vartheta}{T} - 1. \tag{61}$$

Gleichung (19.60) bezeichnet man als die *zweite* Ulich*sche Näherung.* Die Ulichsche Funktion $\mathfrak{F}\left(\frac{T}{\vartheta}\right)$ ist für $\vartheta = 25°$ C tabelliert (siehe Tabelle im Anhang).

Geht man vom natürlichen zum dekadischen Logarithmus über und setzt für $R = 1{,}986$ cal/Mol · Grad ein, so wird aus (19.60)

$$\log K = -\frac{{}^0\mathfrak{H}_\vartheta}{4{,}573\cdot T} + \frac{{}^0\mathfrak{S}_\vartheta}{4{,}573} + \frac{a}{4{,}573}\cdot\mathfrak{F}\left(\frac{T}{\vartheta}\right). \tag{62}$$

Nach (19.37) kann man ${}^0\mathfrak{H}_\vartheta$ und ${}^0\mathfrak{S}_\vartheta$ aus den Enthalpien und Entropien und $a$ nach (19.59) aus den Molwärmen der Reaktionsteilnehmer additiv berechnen. Die ${}^0h_i$, ${}^0s_i$ und $c_{pi}$ sind für viele Substanzen tabelliert. Die ${}^0h_i$ wurden aus Verbrennungs- und Bildungsenthalpien nach dem Hessschen Wärmesatz berechnet, wobei man die ${}^0h_i$ für die Elemente gleich Null setzte. (Siehe S. 120).

*Beispiele*

Gleichung (19.60) gestattet uns, die Massenwirkungskonstante z. B. der im § 13 betrachteten $SO_3$-Bildung aus rein thermischen Daten zu berechnen:

$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,SO_3. \tag{63}$$

Aus den Tabellen entnehmen wir

${}^0h_{SO_3} = -\ 92\,800$ cal/Mol
${}^0h_{SO_2} = -\ 70\,900$ cal/Mol

$${}^0\mathfrak{H}_\vartheta = +2\cdot(-92\,800) - 2\cdot(-70\,900) - 2\cdot(\pm 0) = -43\,800 \text{ cal/Mol}$$

${}^0h_{O_2} = \pm\ 0$ cal/Mol
${}^0s_{SO_3} = 63{,}8$ Cl/Mol
${}^0s_{SO_2} = 59{,}23$ Cl/Mol

$${}^0\mathfrak{S}_\vartheta = 2\cdot 63{,}8 - 2\cdot 59{,}23 - 49{,}03 = -39{,}89 \text{ Cl/Mol}$$

${}^0s_{O_2} = 49{,}03$ Cl/Mol

Setzen wir in 1. Näherung $a = 0$ (es ist anzunehmen, daß diese Näherung nicht sehr gut ist, weil die Reaktion unter Änderung der Molzahl abläuft), so erhalten wir

$$\log K_p = -\frac{(-43800)}{4{,}573 \cdot T} + \frac{(-39{,}89)}{4{,}573} = \frac{9578}{T} - 8{,}7229. \tag{64}$$

Daraus kann man $K_p$ in Abhängigkeit von der Temperatur berechnen. In der folgenden Tabelle sind die berechneten den beobachteten $K_p$-Werten gegenübergestellt:

| $t$ in °C | 400 | 528 | 627 | 727 | 832 | 897 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $K_p$ (beob.) | $2{,}14 \cdot 10^5$ | $9{,}81 \cdot 10^2$ | $4{,}28 \cdot 10^1$ | 3,44 | $3{,}94 \cdot 10^{-1}$ | $1{,}28 \cdot 10^{-1}$ |
| $K_p$ (berech.) 1. Näherung | $3{,}20 \cdot 10^5$ | $1{,}70 \cdot 10^3$ | $8{,}26 \cdot 10^1$ | 7,13 | $8{,}78 \cdot 10^{-1}$ | $2{,}90 \cdot 10^{-1}$ |
| $K_p$ (berech.) 2. Näherung | $2{,}20 \cdot 10^5$ | $1{,}01 \cdot 10^3$ | $4{,}37 \cdot 10^1$ | 3,40 | $3{,}75 \cdot 10^{-1}$ | $1{,}17 \cdot 10^{-1}$ |

Man erkennt, daß die in 1. Näherung berechneten $K_p$-Werte um etwa 50% zu groß sind. Für rohe Abschätzungen reicht diese Genauigkeit meistens aus, zumal sich die Ausbeute an $SO_3$ nur wenig ändert, wenn sich der $K_p$-Wert um 50% ändert. Stellt man größere Ansprüche an die Genauigkeit, so hat man die Differenzen der Molwärmen zu berücksichtigen. Wir entnehmen, da wir $a = \text{const}$ setzen wollen, den Tabellen geeignete Werte, aus denen wir den Mittelwert bilden.

$$\bar{c}_{p\,SO_2}^{600,\,1200} = (11{,}68 + 12{,}69 + 13{,}17) \cdot \frac{1}{3} = 12{,}77 \text{ cal/Grad} \cdot \text{Mol},$$

$$\bar{c}_{p\,O_2}^{600,\,1200} = (7{,}68 + 8{,}22 + 8{,}53) \cdot \frac{1}{3} = 8{,}05 \text{ cal/Grad} \cdot \text{Mol},$$

$$\bar{c}_{p\,SO_3}^{600,\,1200} = 15{,}35 \text{ cal/Grad} \cdot \text{Mol},$$

$$a = \Sigma \nu_i \cdot c_{pi} = 2 \cdot 15{,}35 - 2 \cdot 12{,}77 - 8{,}05 = -2{,}89.$$

Damit wird

$$\log K_p = \frac{9578}{T} - 8{,}7229 - \frac{2{,}89}{4{,}573} \cdot \mathfrak{F}\left(\frac{T}{\vartheta}\right). \tag{65}$$

Den Wert von $\mathfrak{F}\left(\frac{T}{\vartheta}\right)$ entnehmen wir für eine bestimmte Temperatur einer Tabelle.

Die so berechneten $K_p$-Werte sind in der oben stehenden Tabelle mit angeführt. Man erkennt, daß die berechneten Werte von den beobachteten im Mittel nur um 3% abweichen. Die Übereinstimmung ist vorzüglich, zumal die Beobachtungsfehler meist 5% bis 10% betragen.

Wenn man noch höhere Anforderungen an die Genauigkeit der berechneten $K_p$-Werte stellt, bildet man aus den $c_{pi}$ für einzelne Temperaturintervalle Mittelwerte. Eine ausführliche Beschreibung dieses Verfahrens findet man bei ULICH (Z. f. Elektrochem. 45, 521 [1939]). Ein anderes Verfahren stellt die Differenzen der Molwärmen als Interpolationsformel dar:

$$a = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \cdots \tag{66}$$

und integriert (19.47) mit ihrer Hilfe (Worobjew, Prakt. der phys. Chemie, Berlin, 1956) (ULICHsche 3. Näherung).

Als nächstes Beispiel betrachten wir noch einmal das Gleichgewicht (s. S. 177):

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,NO. \tag{67}$$

Aus den Tabellen entnehmen wir

$^0h_{NO} = 21\,600$ cal $\qquad {}^0\mathfrak{H}_\vartheta = 2 \cdot 21\,600 = +\,43\,200$ cal/Mol

$^0h_{N_2} = h_{O_2} = 0$

$^0s_{NO} = 50{,}34$ Cl/Mol

$^0s_{N_2} = 45{,}79$ Cl/Mol $\qquad {}^0\mathfrak{S}_\vartheta = 2 \cdot 50{,}34 - 45{,}79 - 49{,}03 = +\,5{,}86$ Cl/Mol

$^0s_{O_2} = 49{,}03$ Cl/Mol

Damit wird in 1. Näherung

$$\log K_p = -\frac{9447}{T} + 1{,}2814. \tag{68}$$

Wenn man die Molwärmen bei 2400° K für den von uns betrachteten Temperaturbereich als konstant ansieht, erhält man

$c_{p\,NO} = 8{,}88$

$c_{p\,O_2} = 9{,}26 \qquad a = 2 \cdot 8{,}88 - 9{,}26 - 8{,}74 = -\,0{,}24$ cal/Grad · Mol

$c_{p\,N_2} = 8{,}74$

Die zweite Näherung lautet also

$$\log K_p = -\frac{9447}{T} + 1{,}2814 - \frac{0{,}24}{4{,}573} \cdot \mathfrak{F}\left(\frac{T}{\vartheta}\right). \tag{69}$$

In der folgenden Tabelle sind die in 1. und 2. Näherung berechneten $K_p$-Werte den beobachteten $K_p$-Werten in Abhängigkeit von der Temperatur gegenübergestellt.

| $t$° C | 1227° | 1727° | 2227° | 2727° |
|---|---|---|---|---|
| $10^6 \cdot K_p$ (beob.) | 6,15 | 234 | 2070 | 8650 |
| $10^6 \cdot K_p$ (berechn.) | | | | |
| 1. Näherung | 9,64 | 353 | 3180 | 13600 |
| $10^6 \cdot K_p$ (berech.) | | | | |
| 2. Näherung | 8,74 | 311 | 2740 | 11400 |

Die 2. Näherung bedeutet keine wesentliche Verbesserung der 1. Näherung, d.h., der Einfluß der $c_p$-Differenz ist nicht sehr groß. Das war auch zu erwarten, da die Reaktion ohne Änderung der Molzahl verläuft. Daraus kann man schließen, daß den berechneten Werten größere Sicherheit zuzuordnen ist als den beobachteten, zumal bei so hohen Temperaturen jegliche Beobachtung sehr erschwert wird.

Gleichung (19.69) gestattet, mit geringem Aufwand eine Aussage darüber zu machen, ob eine Reaktion möglich ist oder nicht. Als Beispiel betrachten wir die Hydrierung des Azetylens in der Gasphase und stellen uns die Frage, ob wir bei Raumtemperatur als Endprodukt Äthylen oder Äthan zu erwarten haben. Zu diesem Zweck betrachten wir die beiden Reaktionen

$$C_2H_2 + H_2 \rightleftharpoons C_2H_4 \quad \text{und} \quad C_2H_2 + 2\,H_2 \rightleftharpoons C_2H_6. \tag{70}$$

Aus den Tabellen entnehmen wir

$^0h_{C_2H_4} = +\,12600$ cal/Mol $\quad {}^0\mathfrak{H}_\vartheta = -\,54200 + 12600 = -\,41200$ cal/Mol für Äthylen
$^0h_{H_2} = 0$ cal/Mol
$^0h_{C_2H_2} = +\,54200$ cal/Mol $\quad {}^0\mathfrak{H}_\vartheta = -\,20200 - 54200 = -\,74400$ cal/Mol für Äthan
$^0h_{C_2H_6} = -\,20200$ cal/Mol
$^0s_{C_2H_4} = +\,52{,}47$ Cl/Mol $\quad {}^0\mathfrak{S}_\vartheta = 52{,}47 - 31{,}23 - 48{,}03 = -\,26{,}79$ Cl/Mol für Äthylen
$^0s_{H_2} = 31{,}23$ Cl/Mol
$^0s_{C_2H_2} = 48{,}03$ Cl/Mol $\quad {}^0\mathfrak{S}_\vartheta = 54{,}9 - 31{,}23 - 48{,}03 = -\,24{,}4$ Cl/Mol für Äthan
$^0s_{C_2H_6} = 54{,}9$ Cl/Mol

Daraus folgt in 1. Näherung

für Äthylen $\log K_p = \dfrac{9009}{T} - 5{,}8583$

für Äthan $\log K_p = \dfrac{16269}{T} - 5{,}3356$

Bei Raumtemperatur (300° K) wird also

für Äthylen $K_p = 1{,}5 \cdot 10^{24}$
für Äthan $K_p = 7{,}8 \cdot 10^{48}$

Das Azetylen wird praktisch völlig umgesetzt, und zwar bildet sich fast ausschließlich Äthan.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß sich ein thermodynamisches Gleichgewicht im Experiment nicht unbedingt einstellen muß. Es können Hemmungserscheinungen auftreten, die den Ablauf der Reaktion verhindern. Ein bekanntes Beispiel dafür ist das Knallgas: Obwohl das thermodynamische Gleichgewicht praktisch quantitative Wasserbildung erfordert, reagiert Knallgas überhaupt nicht, es sei denn, man hebt die Hemmung (durch einen Funken oder Katalysator) auf. Umgekehrt aber kann man schließen, daß eine Reaktion, die thermodynamisch nicht möglich ist (d. h. ihre Massenwirkungskonstante ist in den in Frage kommenden Temperatur- und Druckbereichen sehr klein), sich auf keine mögliche Weise verwirklichen läßt.

Ein Beispiel dafür ist die „Hydrolyse" des Stickstoffes

$$N_{2\,(g)} + H_2O_{(fl)} \rightleftharpoons NH^+_{4\,(aq)} + NO^-_{2\,(aq)}\,, \tag{71}$$

also gewissermaßen die Umkehrung des Ammoniumnitrit-Zerfalls.

$^0h_{N_2} = 0$ cal/Mol $\quad {}^0\mathfrak{H}_\vartheta = -\,31700 - 25600 + 2 \cdot 68350$
$^0h_{H_2O(fl)} = -\,68350$ cal/Mol $\quad = +\,79400$ cal/Mol
$^0h_{NH_4^+(aq)} = -\,31700$ cal/Mol
$^0h_{NO_2^-(aq)} = -\,25600$ cal/Mol
$^0s_{N_2} = 45{,}8$ Cl/Mol
$^0s_{H_2O(fl)} = 16{,}8$ Cl/Mol $\quad {}^0\mathfrak{S}_\vartheta = 26{,}4 + 29{,}9 - 2 \cdot 16{,}8 - 45{,}8 = -\,23{,}1$ Cl/Mol
$^0s_{NH_4^+(aq)} = 26{,}4$ Cl/Mol
$^0s_{NO_2^-(aq)} = 29{,}9$ Cl/Mol

In 1. Näherung ergibt sich also für die Massenwirkungskonstante

$$K = \frac{c_{NH}{}^{+} \cdot c_{NO_2}{}^{-}}{p_{N_2}} \quad (c_i = \text{Konzentration in Mol/l}) \tag{72}$$

$$\log K = -\frac{17363}{T} - 5{,}0514. \tag{73}$$

Das bedeutet $K = 1{,}2 \cdot 10^{-63}$ bei Raumtemperatur (300° K) und $K = 3{,}9 \cdot 10^{-23}$ bei 1000° K. $p_{N_2}$ ist dem Gesamtdruck proportional, und man könnte denken, daß man durch Druckerhöhung das Gleichgewicht verschieben könnte. Nehmen wir der Einfachheit halber an, daß wir mit reinem Stickstoff arbeiten, dann stellt $p_{N_2}$ den Gesamtdruck dar. Um ein Mol $NH_4NO_2$ je Liter zu erhalten ($c_{NH_4^+} \cdot c_{NO_2^-} = 1$), müßte man bei Raumtemperatur einen Druck von $\frac{1}{1{,}2 \cdot 10^{-63}} \approx 10^{63}$ Atmosphären aufwenden. Das Gleichgewicht läßt sich auch nicht durch einen Katalysator verschieben, denn ein solcher ermöglicht oder beschleunigt die Einstellung des Gleichgewichtes, ist aber nicht in der Lage, dieses zu verschieben.

Aus diesem Beispiel geht die Bedeutung der thermodynamischen Berechnung von Massenwirkungskonstanten deutlich hervor: LEWIS und RANDALL berichteten in „Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances" (New York 1923), daß ein bekannter Chemiker versucht habe, diese Reaktion zu verifizieren. Auf Grund der oben angestellten thermodynamischen Überlegung kann man aber von vornherein sagen, daß ein solches Unternehmen niemals Aussicht auf Erfolg haben kann.

Wir wollen nun noch zwei Beispiele betrachten, bei denen feste Substanzen an der Reaktion teilnehmen:

$$C_{(\text{Graph})} + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO, \tag{74}$$

$$C_{(\text{Diam})} + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO. \tag{75}$$

Wir fragen, über welcher Substanz bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Sauerstoffdruck der Druck des CO im Gleichgewicht größer sei, über Graphit oder über Diamant. Das Massenwirkungsgesetz lautet:

$$K_{p(\text{Graph})} = \frac{p_{CO}}{p_{O_2}^{1/2}}, \tag{76}$$

$$K_{p(\text{Diam})} = \frac{p'_{CO}}{p'^{1/2}_{O_2}}. \tag{77}$$

(Reine feste und flüssige Stoffe kommen im Konzentrationsbruch des M W G nicht vor, da sie kein chemisches Restpotential haben.)

Um unsere Frage beantworten zu können, müssen wir also untersuchen, ob unter gleichen Bedingungen ($p'_{O_2} = p_{O_2}$ und gleiche Temperatur, z. B. 1200° K) $p'_{CO} > p_{CO}$ oder $\frac{p'_{CO}}{p_{CO}} = \frac{K_{p(\text{Diam})}}{K_{p(\text{Graph})}} > 1$.

Da wir von vornherein nur sehr kleine Unterschiede zu erwarten haben, rechnen wir mit der 2. Näherung:

$$
\begin{aligned}
{}^0h_{\mathrm{C(Graph)}} &= 0 \text{ cal/Mol} & {}^0\mathfrak{H}_\vartheta &= -26390 \text{ cal/Mol für Graphit}\\
{}^0h_{\mathrm{C(Diam)}} &= 220 \text{ cal/Mol} & {}^0\mathfrak{H}_\vartheta &= -26390 - 220 = -26610 \text{ cal/Mol für Diamant}\\
{}^0h_{\mathrm{O_2}} &= 0 \text{ cal/Mol} & &\\
{}^0h_{\mathrm{CO}} &= -26390 \text{ cal/Mol} & &\\
{}^0s_{\mathrm{C(Graph)}} &= 1{,}36 \text{ Cl/Mol} & {}^0\mathfrak{S}_\vartheta &= 47{,}32 - \tfrac{1}{2}\cdot 49{,}03 - 1{,}36\\
{}^0s_{\mathrm{C(Diam)}} &= 0{,}59 \text{ Cl/Mol} & &= 47{,}32 - 24{,}52 - 1{,}36\\
& & &= +21{,}44 \text{ Cl/Mol für Graphit}\\
{}^0s_{\mathrm{O_2}} &= 49{,}03 \text{ Cl/Mol} & {}^0\mathfrak{S}_\vartheta &= 47{,}32 - 24{,}52 - 0{,}59\\
{}^0s_{\mathrm{CO}} &= 47{,}32 \text{ Cl/Mol} & &= +22{,}21 \text{ Cl/Mol für Diamant}
\end{aligned}
$$

Für die Molwärmen bilden wir wieder geeignete Mittelwerte; und zwar aus den $c_p$ bei 900°, 1200° und 1500° K. (Da in der Tabelle für 1500° K kein $c_p$-Wert des Diamanten angegeben ist, nehmen wir den Wert für 1200° K.)

$$c_{p(\mathrm{Graph})} = \frac{1}{3}(4{,}89 + 5{,}34 + 5{,}68) = 5{,}30 \text{ cal/Grad Mol}$$

$$c_{p(\mathrm{Diam})} = \frac{1}{3}(4{,}92 + 2\cdot 5{,}52) = 5{,}32 \text{ cal/Grad Mol}$$

$$c_{p\mathrm{O_2}} = \frac{1}{3}(8{,}22 + 8{,}53 + 8{,}74) = 8{,}40 \text{ cal/Grad Mol}$$

$$c_{p\mathrm{CO}} = \frac{1}{3}(7{,}79 + 8{,}17 + 8{,}42) = 8{,}13 \text{ cal/Grad Mol}$$

$$a = 8{,}13 - \frac{1}{2}\cdot 8{,}40 - 5{,}30 = -1{,}37 \text{ für Graphit,}$$

$$a = 8{,}13 - \frac{1}{2}\cdot 8{,}40 - 5{,}32 = -1{,}39 \text{ für Diamant.}$$

Damit wird

$$\log K_p = \frac{5771}{T} + 4{,}6884 - \frac{1{,}37}{5{,}473}\cdot \mathfrak{F}\left(\frac{T}{\vartheta}\right) \text{ für Graphit,} \tag{78}$$

$$\log K_p = \frac{5819}{T} + 4{,}8568 - \frac{1{,}39}{4{,}573}\cdot \mathfrak{F}\left(\frac{T}{\vartheta}\right) \text{ für Diamant.} \tag{79}$$

Es folgt also

$$
\begin{aligned}
\log \frac{p'_{\mathrm{CO}}}{p_{\mathrm{CO}}} &= \lg \frac{K_{p(\mathrm{Diam})}}{K_{p(\mathrm{Graph})}} = \lg K_{p(\mathrm{Diam})} - \lg K_{p(\mathrm{Graph})}\\
&= +\frac{48}{T} + 0{,}1684 - \frac{0{,}02}{4{,}573}\cdot \mathfrak{F}\left(\frac{T}{\vartheta}\right).
\end{aligned} \tag{80}
$$

Aus (80) ist ersichtlich, daß für alle $T$ praktisch $\log \frac{K_{p(\mathrm{Diam})}}{K_{p(\mathrm{Graph})}} > 0$ und damit $\frac{K_{p(\mathrm{Diamant})}}{K_{p(\mathrm{Graphit})}} > 1$ wird.

Das heißt, der Druck des CO ist über dem Diamanten größer, Diamant „brennt leichter“ als Graphit (damit ist aber noch nicht gesagt, daß er auch schneller verbrennt). Dieses Ergebnis ist überraschend: Man könnte nämlich denken, daß Diamant „schwerer

brennt", weil er ein viel festeres Gitter als Graphit hat. Wenn wir uns aber die einzelnen Summanden betrachten, aus denen sich $\log K_p$ zusammensetzt, so stellen wir fest, daß gerade die für das Gitter maßgebliche Größe, nämlich das Entropieglied, für das überraschende Ergebnis die Hauptverantwortung trägt. Das Diamantgitter hat wegen seiner großen „Ordnung" eine viel kleinere Entropie als das Graphitgitter; da aber beide Entropien als Subtrahenden in die Gleichungen eingehen, wird die Differenz beim kleineren Subtrahenden größer.

Aus (19.78) und (19.79) erhält man für die $K_p$-Werte bei 1200° K

$$K_p = 2{,}0 \cdot 10^9 \text{ für Graphit,}$$

$$K_p = 3{,}2 \cdot 10^9 \text{ für Diamant.}$$

Auch die Größe des $K_p$-Wertes für beide Stoffe ist überraschend. Sie bedeutet, daß bei genügendem Überschuß an Sauerstoff praktisch der Kohlenstoff verbraucht werden müßte, daß also, da mit abnehmender Temperatur der $K_p$-Wert noch zunimmt, Kohlenstoff in Form von Graphit oder Diamant in Gegenwart von Sauerstoff thermodynamisch instabil ist. Daß er tatsächlich nicht verbrannt wird, liegt an ähnlichen Hemmungserscheinungen, wie sie beim Knallgas auftauchen. Man nennt solche thermodynamisch zwar eigentlich instabilen, auf Grund von Hemmungserscheinungen aber dennoch beständigen Systeme „metastabil".

Zum Schluß sei noch auf folgendes hingewiesen: Bei unseren Berechnungen haben wir die einzelnen Glieder gewöhnlich bis auf 4 Stellen nach dem Komma ausgerechnet. Das hat keinerlei physikalischen Sinn und nur formale Bedeutung. Es ist hier geschehen, einmal um nicht vorzeitig durch Auf- oder Abrunden Fehler hineinzubringen und zum anderen, weil man mit 4stelligen Logarithmentafeln zu rechnen pflegt. Weder Enthalpien noch Entropien sind jedoch genauer als höchstens 4 Stellen, deshalb hat es keinen Sinn, die $K_p$-Werte mit mehr als 3 Stellen anzugeben, zumal alle diese Berechnungen Näherungscharakter tragen.

*Allgemeines über technisch wichtige Reaktionen.* Wie wir gesehen haben, gestatten uns die im Anhang befindlichen Tabellen für $c_p$, ${}^0h_\vartheta = {}^0\mathfrak{H}_\vartheta^B$ und ${}^0s_\vartheta$ Gleichgewichtskonstanten bei beliebigen Temperaturen für Reaktionen zwischen den angeführten Stoffen in 1., 2. und 3. Näherung zu berechnen. Für den Chemiker wird es oft nützlich sein, überschlagsmäßig die Gleichgewichtslage in Reaktionsgemischen mit den durch die Tabellenangaben festgesetzten Konzentrationsverhältnissen und die Gleichgewichtsverlagerung mit der Temperatur an Hand der Tabellenwerte abzuschätzen. Man kann alle dabei auftretenden Möglichkeiten der Vorzeichenkombination von ${}^0\mathfrak{H}_\vartheta$ und ${}^0\mathfrak{S}_\vartheta$ (und damit ${}^0\mathfrak{A}_\vartheta$) in 4 Gruppen aufteilen, wie es folgende Tabelle zeigt:

$${}^0\mathfrak{H}_\vartheta - T\,{}^0\mathfrak{S}_\vartheta \approx {}^0\mathfrak{A}_T = -RT\ln K \quad (T > \vartheta)$$

| | ${}^0\mathfrak{H}_\vartheta$ | ${}^0\mathfrak{S}_\vartheta$ | ${}^0\mathfrak{A}_\vartheta$ | $\frac{\vartheta\,{}^0\mathfrak{A}_T}{\partial_T}$ | ${}^0\mathfrak{A}_T$ | $\ln K_\vartheta$ | $\frac{\partial \ln K_T}{\partial_T}$ | $\ln K_T$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | + | — | + | + | $\to$ + | — | + | $\to$ — |
| 2. | — | + | — | — | $\to$ — | + | — | $\to$ + |
| 3. | + | + | ± | — | $\to$ — | ∓ | + | $\to$ + |
| 4. | — | — | ∓ | + | $\to$ + | ± | — | $\to$ — |

Eine Verlagerung des Gleichgewichtes über ${}^0\mathfrak{A}_T = 0$ (bzw. $K_T = 1$) hinweg ist durch Änderung von $T$ nur möglich, wenn ${}^0\mathfrak{H}_\vartheta$ und ${}^0\mathfrak{S}_\vartheta$ gleiches Vorzeichen haben (Fälle 3. und 4.). Für 1. und 2. gibt die überschlagsmäßige Vorzeichenermittlung von ${}^0\mathfrak{H}_\vartheta$ und ${}^0\mathfrak{S}_\vartheta$ die Gleichgewichtslage für alle Temperaturen. (Wir wollen hier die Möglichkeit der Vorzeichenumkehr von Reaktionsenthalpie und -entropie durch deren Temperaturabhängigkeit außer Betracht lassen, was in den meisten Fällen auch zulässig ist.) Für die technisch wichtigen Gruppen 3. und 4. hängt das Vorzeichen von ${}^0\mathfrak{A}_\vartheta$ von den absoluten Beträgen von ${}^0\mathfrak{H}_\vartheta$ und ${}^0\mathfrak{S}_\vartheta$ ab. Die Spalte für ${}^0\mathfrak{A}_T$ (bzw. $K_T$) soll hier andeuten, daß Temperaturerhöhung im Sinne einer Gleichgewichtsverlagerung wirkt, und zwar bei Gruppe 3. in Richtung negativer ${}^0\mathfrak{A}$-Werte, also „günstig", und bei Gruppe 4. umgekehrt. Diese Tendenz wird durch einen im Vergleich zu $|\mathfrak{H}_\vartheta|$ großen absoluten Betrag für ${}^0\mathfrak{S}_\vartheta$ begünstigt. Umgekehrt wird, wenn ${}^0\mathfrak{S}_\vartheta$ nur wenig von Null verschieden, ein Vorzeichenwechsel von ${}^0\mathfrak{A}$ erst bei sehr hohen Temperaturen eintreten. Technische Gasreaktionen ohne Änderung der Gasmolzahl sind deshalb meist nur wenig temperaturempfindlich, denn die Reaktions-Volumenänderung ist es, die in erster Linie die Reaktionsentropie bestimmt. Die einzelnen gleichgewichtsbestimmenden Faktoren (Vorzeichen und absolute Beträge von ${}^0\mathfrak{H}_\vartheta$ und ${}^0\mathfrak{S}_\vartheta$ sowie die Temperatur) wirken also in den verschiedenen Gruppen ganz verschieden. Das rasche und sichere Durchschauen dieser Zusammenhänge sollte zum Handwerkszeug jedes Chemikers gehören. Im folgenden bringen wir für die einzelnen Gruppen Beispiele.

Dabei sei noch auf eine vielfach recht brauchbare Faustregel hingewiesen, die es gestattet, die für das Überschauen der Reaktionen der Gruppen 3. und 4. so wichtige Reaktionsentropie abzuschätzen. Wie wir auf Seite 204 sehen werden, kann man für die molare Entropiezunahme beim Verdampfen generell etwa 22 Cl ansetzen. Nimmt man noch für die (allerdings stärker streuende) molare Schmelzentropie einen Wert von etwa 5 Cl und für die allgemeine Temperaturzunahme des Entropieinhaltes eines Mols im Bereich von 0 — 298° K zwischen den Phasenänderungen etwa 3 Cl, so gelangt man zu der rohen Abschätzung des Entropiegehaltes eines Gasmols bei 298° K von etwa 30 Cl. Dieser Wert kann also in vielen Fällen bei Reaktionen mit Änderung der Gasmolzahl zur Entropieabschätzung verwendet werden, wobei durch Molekülumlagerungen verursachte Entropieeffekte natürlich meist mehr oder weniger große Abweichungen zur Folge haben, deren Abschätzung jedoch durch Erfahrung und Übung ebenfalls in gewissen Grenzen ermöglicht wird. Man versuche, in den folgenden Beispielen ${}^0\mathfrak{S}_\vartheta$ zuerst abzuschätzen, dann zusammen mit ${}^0\mathfrak{H}_\vartheta$ an Hand der Tabelle im Anhang zu berechnen, und vergleiche die erhaltenen Werte mit den im folgenden in Klammern angegebenen abgerundeten Werten.

*Gruppe 1.* In der ersten Gruppe handelt es sich also um Reaktionen, deren Gleichgewicht bei allen Temperaturen „auf der linken Seite liegt", die Reaktion in umgekehrter Richtung gehört in Gruppe 2. Die gewünschte Reaktionsrichtung erreicht der Chemiker durch dauernde Aufrechterhaltung des Nicht-Gleichgewichtszustandes durch Eingriff in das Konzentrationsverhältnis, z. B. Wegführung des Endproduktes usw.

Beispiele:

$$N_{2(g)} + 2H_2O_{(fl)} \rightleftharpoons NH_4^+{}_{(aq)} + NO'_{(aq)} \qquad (81)$$
$$({}^0\mathfrak{H}_\vartheta \approx +80\ \text{kcal/Mol},\ {}^0\mathfrak{S}_\vartheta \approx -23\ \text{Cl/Mol}).$$

(Über die „Aussichtslosigkeit“ dieser Reaktion s. Seite 182)

$$H_2O + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons H_2O_2 \quad ({}^0\mathfrak{H}_\vartheta \approx +23\ \text{kcal/Mol},\ {}^0\mathfrak{S}_\vartheta \approx -15\ \text{Cl/Mol}), \qquad (82)$$

$$6\ C_{\text{Graphit}} + 3\ H_2 \rightleftharpoons C_6H_{6(\text{flüssig})}$$
$$({}^0\mathfrak{H}_\vartheta \approx +11\ \text{kcal/Mol},\ {}^0\mathfrak{S}_\vartheta \approx -60\ \text{Cl/Mol}).$$

Bei der Benzolsynthese fällt die ${}^0\mathfrak{S}_\vartheta$-Schätzung zu niedrig aus (siehe unter Gruppe 2). Während jedoch $H_2O_2$ eine äußerst unbeständige, höchst zersetzliche Verbindung darstellt, ist einmal gebildetes Benzol recht stabil. Die Gegenreaktion ist hier also „gehemmt“, was durch die besondere Elektronenanordnung im Benzol bedingt ist. Die Stabilität chemischer Verbindungen ist also nicht immer aus thermodynamischen Betrachtungen abzuleiten.

*Gruppe 2.* Bei der Verbrennung des Kohlenstoffs liegt für alle Temperaturen das Gleichgewicht auf der CO-Seite

$$C_{(\text{Diamant})} + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO \quad ({}^0\mathfrak{H}_\vartheta \approx -27\ \text{kcal/Mol},\ {}^0\mathfrak{S}_\vartheta \approx +22\ \text{Cl/Mol}). \qquad (83)$$

Der ${}^0\mathfrak{S}_\vartheta$-Mehrbetrag über den abgeschätzten Wert für $\frac{1}{2}$ Mol entstehendes Gas (+ 15 Cl) folgt daraus, daß das geordnete Diamantgitter verschwindet. (Über die Metastabilität dieses Systems sowie Entropieeinfluß im Diamant- bzw. Graphit-Fall s. Seite 183.)

Als Beispiel für eine Reaktion ohne Änderung der Gasmolzahl sei die HCl-Synthese genannt, die ja technisch in der Art des Knallgasbrenners durchgeführt wird:

$$H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2\ HCl \quad ({}^0\mathfrak{H}_\vartheta \approx -45\ \text{kcal/Mol},\ {}^0\mathfrak{S}_\vartheta \approx +5\ \text{Cl/Mol}). \qquad (84)$$

Bei solchen Reaktionen sowie auch bei Reaktionen zwischen Flüssigkeiten bzw. Festkörpern ist auch das Vorzeichen der Reaktionsentropie schwieriger abzuschätzen. Hier können häufig strukturelle Betrachtungen Hilfestellung leisten, z.B. wird die Umlagerung isomerer organischer Verbindungen in Richtung des verzweigteren, „ungeordneteren“ Moleküls positive Reaktionsentropie aufweisen, z.B. die Umlagerung primärer n-Alkohole in tertiäre Alkohole, die Öffnung einer Ringverbindung zu einer Kette oder die Umlagerung cis-trans-isomerer Verbindungen in trans-Richtung.

*Gruppe 3.* Ein einfaches Beispiel ist die Reaktion

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\ NO \quad ({}^0\mathfrak{H}_\vartheta \approx +43\ \text{kcal/Mol},\ {}^0\mathfrak{S}_\vartheta \approx +6\ \text{Cl/Mol}). \qquad (85)$$

Die zu erwartende Gleichgewichtsumkehr im Sinne von Stickoxydbildung tritt infolge der niedrigen Reaktionsentropie (keine Änderung der Gasmolzahl!) erst

bei extrem hohen Temperaturen auf, so daß die technische Durchführung dieser Reaktion (BIRKELAND-EYDE-Verfahren, Norge-Salpeter) aufgegeben wurde. Technisch bedeutsame Reaktionen dieser Gruppe haben deshalb im allgemeinen höhere Reaktionsentropien (also meistens Erhöhung der Gasmolzahl). Ein bekanntes Beispiel ist das BOUDOUARD-Gleichgewicht:

$$C + CO_2 \rightleftharpoons 2\,CO \quad ({}^0\mathfrak{H}_\vartheta \approx +\,41\ \text{kcal/Mol},\ {}^0\mathfrak{S}_\vartheta \approx +\,42\ \text{Cl/Mol}). \qquad (86)$$

Trotz der ebenfalls hohen positiven Reaktionsenthalpie finden wir hier infolge der großen Entropiezunahme (der Mehrbetrag über die geschätzten 30 Cl resultiert wiederum aus dem Verschwinden des Kohlenstoffgitters) schon bei etwa 700° C Gleichgewichtsumkehr im Sinne steigenden CO-Gehaltes. (Druckeinfluß?; Bedeutung für den Hochofenprozeß

$$FeO + CO \rightleftharpoons Fe + CO_2\ [\text{siehe Gruppe 4}].) \qquad (87)$$

Starke Entropiezunahme (Gasmolzunahme und Molekülumlagerung) wirkt sich in diesem Sinne selbst bei einer außerordentlich stark endothermen Reaktion aus, nämlich bei der $CO_2$-Dissoziation:

$$2\,CO_2 \rightleftharpoons 2\,CO + O_2 \quad ({}^0\mathfrak{H}_\vartheta \approx +\,135\ \text{kcal/Mol},\ {}^0\mathfrak{S}_\vartheta \approx +\,40\ \text{Cl/Mol}). \qquad (88)$$

Sie setzt bereits bei 2000° C merklich ein. (Berechne die Temperatur des ${}^0\mathfrak{A}$-Vorzeichenwechsels!) Aus der organischen Chemie seien die Dehydrierungsreaktionen angeführt (die „Crackprozesse" gehören ebenfalls dazu). Technische Bedeutung hat u. a. folgende Reaktion:

$$2\,CH_4 \rightleftharpoons CH{\equiv}CH + 3\,H_2 \quad ({}^0\mathfrak{H}_\vartheta \approx +\,90\ \text{kcal/Mol},\ {}^0\mathfrak{S}_\vartheta \approx +\,50\ \text{Cl/Mol}). \qquad (89)$$

Das Gleichgewicht verlagert sich bei etwa 1000° C auf die Seite des Azetylens, dessen Bildungsreaktion aus den Elementen jedoch bei dieser Temperatur wegen ihrer viel kleineren Reaktionsentropie noch ganz auf der linken Seite liegt:

$$2\,C + H_2 \rightleftharpoons CH{\equiv}CH \quad ({}^0\mathfrak{H}_\vartheta \approx +\,50\ \text{kcal/Mol},\ {}^0\mathfrak{S}_\vartheta \approx +\,14\ \text{Cl/Mol}). \qquad (90)$$

Erst bei über 3000° findet für diese Reaktion Gleichgewichtsumkehr statt! Die Azetylensynthese aus Methan muß deshalb im Lichtbogen durchgeführt werden, ist jedoch unter Umständen rentabler als die in der DDR durchgeführte Azetylengewinnung aus Karbid, dessen Herstellung ja ebenfalls Lichtbogentemperaturen erfordert.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß wir in Gruppe 3 vor allem solche technisch bedeutsamen Synthesen finden, die bei hohen Temperaturen und drucklos verlaufen.

*Gruppe 4.* Hier finden wir vor allem fast alle wichtigen katalytischen Gasreaktionen. Von ihnen kennen wir bereits die Reaktion

$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,SO_3 \quad ({}^0\mathfrak{H}_\vartheta \approx -44\ \text{kcal/Mol},\ {}^0\mathfrak{S}_\vartheta \approx -40\ \text{Cl/Mol}), \qquad (91)$$

von der wir wissen, daß sie bei möglichst tiefen Temperaturen (~400° C) am Platin-Kontakt unter Verzicht auf Druckerhöhung durchgeführt wird (siehe

Seite 128). Wir betrachten weiterhin die für die technische Thermodynamik historisch so bedeutsame Ammoniaksynthese

$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3 \quad ({}^0\mathfrak{H}_\vartheta \approx -22\ \text{kcal/Mol},\ {}^0\mathfrak{S}_\vartheta \approx -47\ \text{Cl/Mol}). \quad (92)$$

Da ${}^0\mathfrak{S}_\vartheta$ stark negativ ist (allerdings weniger, als das Verschwinden zweier Gasmole vermuten läßt), wird Gleichgewichtsumkehr schon bei verhältnismäßig niederer Temperatur erreicht, so daß in dem technisch in Frage kommenden Bereich über 400° C, in dem bereits ${}^0\mathfrak{A}$ positiv ist (auch die besten Katalysatoren ergeben erst hier eine brauchbare Reaktionsgeschwindigkeit), zur Ausbeuteverbesserung Hochdruck notwendig ist.

Die den für die $NH_3$-Synthese benötigten Wasserstoff liefernde Reaktion der Wassergaskonvertierung

$$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2 \quad ({}^0\mathfrak{H}_\vartheta \approx -10\ \text{kcal/Mol},\ {}^0\mathfrak{S}_\vartheta \approx -10\ \text{Cl/Mol}) \quad (93)$$

liegt in dieser Hinsicht günstiger (keine Änderung der Gasmolzahl, niedrige rein strukturbedingte Reaktionsentropie). Da jedoch auch die Reaktionsenthalpie niedrig ist, findet Gleichgewichtsumkehr immerhin schon bei etwa 1000° C statt, so daß man (da ja der CO-Gehalt möglichst zurückgedrängt werden soll) bei Temperaturen arbeiten muß, die wiederum speziell hochgezüchtete Katalysatoren erfordern (400–500° C, Eisenoxyd-Chromoxyd).

Die heterogene Hochofenreaktion

$$FeO + CO \rightleftharpoons Fe + CO_2 \quad ({}^0\mathfrak{H}_\vartheta \approx -3{,}4\ \text{kcal/Mol},\ {}^0\mathfrak{S}_\vartheta \approx -3{,}7\ \text{Cl/Mol}) \quad (94)$$

kann aus metallurgischen Gründen erst bei Temperaturen durchgeführt werden, bei denen ${}^0\mathfrak{A}$ positiv ist (${}^0\mathfrak{A}_{1000} \approx +1{,}4$). Gleichgewichtsverlagerung tritt ja hier durch ständige Konzentrationsänderung (Abfließen des flüssigen Roheisens) auf.

Als Beispiel aus der organischen Chemie sei zuerst die Alkoholsynthese aus Äthylen und Wasser erwähnt:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5OH \quad ({}^0\mathfrak{H}_\vartheta \approx -10\,\text{kcal/Mol},\ {}^0\mathfrak{S}_\vartheta \approx -30\,\text{Cl/Mol}). \quad (95)$$

Die Gleichgewichtsumkehr liegt hier schon bei Zimmertemperatur, so daß die technische Bedeutung ganz von der Lösung der Katalysatorfrage abhängt.

Fast alle organischen Hydrierungsreaktionen (Benzinsynthesen, Methanolsynthese, Fetthärtung) gehören in diese Gruppe (positive Wärmetönung, Verringerung der Gasmolzahl). Die technisch ebenso wichtige Gegenreaktion des Crackens findet deshalb bei höheren Temperaturen statt (siehe Azetylen-Beispiel in Gruppe 3). Die Gleichgewichtslage der Hydrierung wird dabei mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette ungünstiger, da ${}^0\mathfrak{S}_{298}$ infolge entsprechenden $H_2$-Mehrverbrauchs stark ansteigt. (In unserem Beispiel der Azetylenhydrierung zu Äthan bzw. Äthylen (Seite 181) wird der Effekt des $H_2$-Mehrverbrauchs im Äthanfall durch dessen größere Wärmetönung überkompensiert.) Die technische Kohlehydrierung erfordert deshalb Gleichgewichtsverschiebung durch Druck, möglichst niedrige Temperatur (Katalysator!) und $H_2$-Überschuß.

Die Hydrierung zu den energiereichen, also endothermen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen gehört natürlich nicht in Gruppe 4.

Organisch-technische Kondensations- und Polymerisationsreaktionen stellen einen weiteren Anteil der Gruppe 4. Sie verlaufen zumeist exotherm (Wärmeableitung! Emulsions- statt Blockpolymerisation.) und sind immer mit einer Entropieabnahme verbunden. Deshalb werden die großen technischen Emulsionspolymerisationen (z. B. Buna) bei möglichst tiefer Temperatur durchgeführt (Oppanol z.B. bei $-100°$ C).

Aus den angeführten Beispielen folgt zusammenfassend, daß Gruppe 4 die Gruppe der großen katalytischen Hochdrucksynthesen darstellt, die der chemischen Technologie apparativ ganz neue Wege wiesen. Die Anwendung von Druck hat dabei übrigens noch eine nichtthermodynamische, kinetisch bedingte Wirkung; nämlich Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Zur Übersicht seien die Merkmale der einzelnen Gruppen in chemisch-technologischer Hinsicht noch einmal zusammengestellt.

*Gruppe 1* Ohne technische Bedeutung. Nichthomogene Reaktionen.

*Gruppe 2* Technisch wichtige exotherme, meist heterogene Reaktionen. Röst- und Brennverfahren. Meist mit Erhöhung der Gasmolzahl (extrem: Explosionen).

*Gruppe 3* Endotherme Hochtemperatur-Reaktionen, meist mit Erhöhung der Gasmolzahl. Kein Druck, kein Katalysator (NO, Azetylen).

*Gruppe 4* Exotherme katalytische Gasreaktionen. ($SO_3$, $NH_3$), meist mit Verminderung der Gasmolzahl. Hochdruck. Niedere Temperaturen. Hydrierungen. Polymerisationen.

Es sei zum Abschluß noch darauf hingewiesen, daß bei diesen Betrachtungen nicht der Eindruck entstehen darf, als ob die technischen Gasreaktionen in einer Art Gleichgewichtskasten durchgeführt werden. Die moderne chemische Industrie basiert ja bekanntlich aus ökonomischen Gründen auf kontinuierlichen Prozessen, in denen die reagierenden Stoffe mit einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit (Durchsatz) durch den Reaktionsort (Katalysator) geführt würden. Man müßte mit zunehmendem Durchsatz, also abnehmender Verweilzeit am Katalysator, zunehmende Entfernung vom Gleichgewicht und sinkende Ausbeute erwarten. Das ist jedoch meistens erst von einem bestimmten Maximum der Ausbeute/Durchsatz-Kurve an der Fall, da fast alle Katalysatoren auch bestimmte störende Nebenreaktionen induzieren, was bei einer niedrigen Verweilzeit mehr oder weniger unterbunden werden kann.

Bisher haben wir immer nur die Gleichgewichtsbedingung $\mathfrak{A} = 0$ benutzt. In Nichtgleichgewichtszuständen muß nach (18.37)

$$\mathfrak{A}\, d\lambda < 0 \tag{96}$$

sein. Je nach dem Vorzeichen von $\mathfrak{A}$ verläuft dann die Reaktion von links nach rechts ($d\lambda > 0$, $\mathfrak{A} < 0$) oder von rechts nach links ($d\lambda < 0$, $\mathfrak{A} > 0$). Um zu

entscheiden, welche Reaktionsrichtung von einem gegebenen Anfangszustand aus eingeschlagen wird, müssen wir $\mathfrak{A}$ in Abhängigkeit von den Konzentrationen des Nichtgleichgewichtszustandes bestimmen. Nach (19.27) und (18.28) ist

$$\mathfrak{A} = {}^0\mathfrak{A} + RT \ln \Pi a_i^{\nu i} \,. \tag{97}$$

$\Pi a_i^{\nu i}$ ist dabei derselbe Bruch, der im Massenwirkungsgesetz auftritt, gebildet aber aus den Aktivitäten im Nichtgleichgewichtszustand. Wir setzen

$$\Pi a_i^{\nu i} \equiv \mathfrak{K}. \tag{98}$$

Dann ist mit (19.38)

$$\mathfrak{A} = RT \ln \frac{\mathfrak{K}}{K}. \tag{99}$$

$\mathfrak{A}$ ist also positiv oder negativ, je nachdem $\mathfrak{K} \lessgtr K$ ist. Es können folgende Fälle eintreten:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1. $\mathfrak{K} < K$ | $\mathfrak{A} < 0$ | $d\lambda > 0$ | Reaktion läuft von links → rechts |
| 2. $\mathfrak{K} > K$ | $\mathfrak{A} > 0$ | $d\lambda < 0$ | Reaktion läuft von rechts → links |
| 3. $\mathfrak{K} = K$ | $\mathfrak{A} = 0$ | $d\lambda$ beliebig | Gleichgewicht. |

*Weitere Beispiele*

*1. Beispiel*

Die Deacon-Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$4\,HCl + O_2 \rightleftharpoons 2\,H_2O + 2\,Cl_2. \tag{126}$$

1. Bestimme ${}^0\mathfrak{H}_T$ und ${}^0\mathfrak{A}_T$ für $p = 1$ Atm und $T = 273$ °K und $T = 1000$ °K (für die spez. Wärmen ist durchweg der Wert für 600 °K zu verwenden).

2. Bestimme $K_p$ für $T = 1000$ °K.

3. Nach welcher Seite verläuft die Reaktion bei 1000 °K und 1 Atm, wenn von einem Reaktionsgemisch ausgegangen wird, das je 1 Mol HCl, $O_2$, $H_2O$ und $Cl_2$ enthält?

1.

| | HCl | $O_2$ | $H_2O$ | $Cl_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| ${}^0h_\vartheta$ | $-21{,}0$ | 0 | $-57{,}84$ | 0 | kcal/Mol |
| ${}^0s_\vartheta$ | 44,66 | 49,03 | 45,14 | 53,31 | Cl/Mol |
| $c_{p_{600}}$ | 7,07 | 7,68 | 8,64 | 8,66 | cal/Grad · Mol |

$${}^0\mathfrak{H}_\vartheta = -115{,}68 + 87{,}6 = \underline{-28{,}1}$$

$${}^0\mathfrak{S}_\vartheta = 90{,}28 + 106{,}62 - 178{,}64 - 49{,}03 = \underline{-30{,}77}$$

$$a = 17{,}28 + 17{,}32 - 28{,}28 - 7{,}68 = \underline{-1{,}36}$$

$$^0\mathfrak{A}_\vartheta = {}^0\mathfrak{H}_\vartheta - T\,{}^0\mathfrak{S}_\vartheta = -28{,}1 + 0{,}298 \cdot 30{,}77 = \underline{-19{,}0}$$

$$^0\mathfrak{H}_T = {}^0\mathfrak{H}_\vartheta + (T - \vartheta)\,a$$

$$^0\mathfrak{H}_{273} = {}^0\mathfrak{H}_\vartheta - 0{,}25\,a = \underline{-28{,}1}$$

$$^0\mathfrak{H}_{1000} = {}^0\mathfrak{H}_\vartheta + 0{,}700\,a = \underline{-29{,}0}$$

$$^0\mathfrak{A}_{273} = {}^0\mathfrak{H}_\vartheta - T\,{}^0\mathfrak{S}_\vartheta - a\,T\,\mathfrak{F}\left(\frac{T}{\vartheta}\right) = -28{,}1 + 0{,}273 \cdot 30{,}8 = \underline{-19{,}7}.$$

[Das $\mathfrak{F}\left(\frac{T}{\vartheta}\right)$-Glied kann vernachlässigt werden, da $\mathfrak{F}\left(\frac{T}{\vartheta}\right) < 0{,}03$.]

$$^0\mathfrak{A}_{1000} = -28{,}1 + 30{,}8 + 1{,}36 \cdot 0{,}51 = \underline{3{,}4}.$$

2. $$\log K_{p\,1000} = \frac{-{}^0\mathfrak{A}_{1000}}{2{,}3\,RT} = -\frac{^0\mathfrak{A}_{2000}}{4{,}6} = -0{,}75;\quad \underline{K_p = 0{,}18}.$$

3. $$\mathfrak{A} = RT \ln \frac{\mathfrak{K}}{K}.$$

$$\mathfrak{K} = \frac{\left(\frac{1}{4}\right)^2 \cdot \left(\frac{1}{4}\right)^2}{\left(\frac{1}{4}\right)^4 \cdot \frac{1}{4}} = 4.$$

In unserem Fall ist $\mathfrak{K} > K_p$, es findet also HCl-Bildung statt.

*2. Beispiel*

1. Für die Wasserstoffdissoziation $H_2 \rightleftharpoons 2\,H$ ist für $p = 1$ Atm und $T = 298$, 2000, 2500, 3000° K $^0\mathfrak{A}_T$ und $K_p$ zu berechnen.

Für $a = \Sigma \nu_i c_{p_i}$ ist (für alle drei Temperaturen über 1000°) der Mittelwert $\frac{1}{4}(a_{300} + 2\,a_{1200} + a_{2400})$ auf Zehntel abgerundet zu verwenden.

2. Bestimme $^0\mathfrak{H}_T$ und $^0\mathfrak{U}_T$ für $T = 3000°$ K.

3. Bestimme den Dissoziationsgrad von $H_2$ bei $T = 2000$, 2500, 3000° K.

---

1. $$^0\mathfrak{H}_\vartheta = 2 \cdot 51{,}68 - 0 \quad = 103{,}36\ [\text{kcal/Mol}]$$

$$^0\mathfrak{S}_\vartheta = 2 \cdot 27{,}40 - 31{,}23 = 23{,}57\ [\text{Cl/Mol}]$$

$$2\,c_{p\mathrm{H}} = 2 \cdot \frac{5}{2}\,R = 9{,}93$$

$$a_{300} = 9{,}93 - 6{,}90 = 3{,}03$$

$$a_{1200} = 9{,}93 - 7{,}41 = 2{,}52$$

$$\underline{a_{2400} = 9{,}93 - 8{,}47 = 1{,}46}$$

$$\bar{a} \approx 2{,}4$$

$$^0\mathfrak{A}_T = {}^0\mathfrak{H}_\vartheta - T\,{}^0\mathfrak{S}_\vartheta - a\,T\,\mathfrak{F}\left(\frac{T}{\vartheta}\right)$$

$$^0\mathfrak{A}_\vartheta = 103{,}38 - 0{,}298 \cdot 23{,}57 = \underline{96{,}4}\ [\text{kcal/Mol}]$$

$$^0\mathfrak{A}_{2000} = 103{,}38 - 2 \cdot 23{,}57 - 2{,}4 \cdot 1{,}05 \cdot 2 = \underline{50{,}6}\ [\text{kcal/Mol}]$$

$$^0\mathfrak{A}_{2500} = 103{,}38 - 2{,}5 \cdot 23{,}57 - 2{,}5 \cdot 2{,}4 \cdot 1{,}25 = \underline{36{,}1}\ [\text{kcal/Mol}]$$

$$^0\mathfrak{A}_{3000} = 103{,}38 - 3 \cdot 23{,}57 - 3 \cdot 2{,}4 \cdot 1{,}41 = \underline{22{,}5}\ [\text{kcal/Mol}]$$

$$\log K_p = -\frac{^0\mathfrak{A}_T \cdot 0{,}4343}{RT}$$

a) $T = 298°$ $\log K_p = -\frac{0{,}4343}{1{,}986} \cdot \frac{96{,}4}{0{,}298} = -70{,}5 = 0{,}5 - 71$ $\underline{K_p = 2{,}6 \cdot 10^{-71}}$

b) $T = 2000°$ $\log K_p = -0{,}218\,\frac{50{,}6}{2} = -5{,}52 = 0{,}48 - 6$ $\underline{K_p = 3{,}1 \cdot 10^{-6}}$

c) $T = 2500°$ $\log K_p = -0{,}218\,\frac{36{,}1}{2{,}5} = -3{,}15 = 0{,}85 - 4$ $\underline{K_p = 7{,}5 \cdot 10^{-4}}$

d) $T = 3000°$ $\log K_p = -0{,}218\,\frac{21{,}4}{3} = -1{,}55 = 0{,}45 - 2$ $\underline{K_p = 2{,}78 \cdot 10^{-2}}$

2. $^0\mathfrak{H}_T = {}^0\mathfrak{H}_\vartheta + (T - \vartheta)\,a = 103{,}4 + 2{,}700 \cdot 2{,}4 = \underline{109{,}8 \text{ kcal}},$

$^0\mathfrak{U}_T = {}^0\mathfrak{H}_T - \delta_{\text{gase}} RT = 109{,}8 - 6 = \underline{104 \text{ kcal/Mol.}}$

3. Es ist $K_p = \frac{p_H^2}{p_{H_2}}$

Molzahlen im Gleichgewicht:

| $H_2$: | H: |
|---|---|
| $n_0(1-\alpha)$ | $2\,n_0$ |

insgesamt $n_0(1+\alpha)$

$$p_H = x_H \cdot p = \frac{2\,\alpha}{1-\alpha}\,p$$

$$p_{H_2} = x_{H_2} \cdot p = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}\,p.$$

Zwischen $K_p$, $p$ und $\alpha$ gilt also die Beziehung:

$$\frac{K_p}{p} = \frac{4\,\alpha^2}{1-\alpha}.$$

Daraus ergibt sich:

$$\alpha \approx \frac{1}{2}\sqrt{K_p}.$$

Wir erhalten also für

| $T = 2000$ | $T = 2500$ | $T = 3000$ |
|---|---|---|
| $\alpha = 8{,}8 \cdot 10^{-4}$ <br> $= 0{,}088\%$ | $\alpha = 1{,}4 \cdot 10^{-2}$ <br> $= 1{,}4\%$ | $\alpha = 8{,}3 \cdot 10^{-2}$ <br> $= 8{,}3\%$ |

*3. Beispiel*

1. Für die Reaktion $C_{\text{Graphit}} + 2\,H_2 \rightleftharpoons CH_4$ ist für $T = 300°$ K ($\approx 298°$ K) und $T = 600°$ K $^0\mathfrak{A}$ und $K_p$ zu berechnen.
[Für $a$ ist $0{,}5\,(a_{300} + a_{600})$ zu setzen.]

2. Bei welchem Gleichgewichtsdruck enthält das Reaktionsgemisch bei $T = 300°$ K und $T = 600°$ K 75 Gew.-% Methan?

| | $C_{Graphit}$ | $H_2$ | $CH_4$ |
|---|---|---|---|
| $^0h_\vartheta$ (kcal/Mol) | 0 | 0 | — 17,9 |
| $^0s_\vartheta$ (Cl/Mol) | 1,4 | 31,2 | 44,6 |
| $c_{p\,300}$ (cal/Grad/Mol) | 2,1 | 6,9 | 8,6 |
| $c_{p\,600}$ (cal/Grad/Mol) | 4,0 | 7,0 | 12,5 |

$$^0\mathfrak{H}_{300} = -17{,}9 - 0 = -\underline{17{,}9}\,[\text{kcal/Mol}]$$

$$^0\mathfrak{S}_{300} = 44{,}6 - 2 \cdot 31{,}2 - 1{,}4 = -\underline{19{,}2}\,[\text{Cl/Mol}]$$

$$a_{300} = 8{,}6 - 2{,}1 - 13{,}8 = -7{,}3$$

$$a_{600} = 12{,}5 - 4{,}0 - 14{,}0 = -5{,}5$$

$$\bar{a} = -\frac{7{,}3 + 5{,}5}{2} = -6{,}4\left[\frac{\text{cal}}{\text{Grad} \cdot \text{Mol}}\right]$$

$$^0\mathfrak{A}_{300} = {}^0\mathfrak{H}_{300} - 300\,{}^0\mathfrak{S}_{300}$$

$$^0\mathfrak{A}_{300} = -17{,}9 + 0{,}3 \cdot 19{,}2 = -\underline{12{,}1\text{ kcal/Mol}}$$

$$^0\mathfrak{A}_{600} = {}^0\mathfrak{H}_{300} - 600\,{}^0\mathfrak{S}_{300} - a\,600\,\mathfrak{F}\left(\frac{T}{\vartheta}\right)$$

$$^0\mathfrak{A}_{600} = -17{,}9 + 0{,}6 \cdot 19{,}2 + 0{,}6 \cdot 6{,}4 \cdot 0{,}20 = -5{,}6\text{ kcal/Mol}$$

$$\log K_p = -\frac{^0\mathfrak{A}_T\left[\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}\right]}{4{,}573 \cdot T/1000}$$

$$\log K_{p\,300} = \frac{12{,}1}{3} \cdot 2{,}18 = 8{,}80 \qquad K_{p\,300} = 6{,}3 \cdot 10^8$$

$$\log K_{p\,600} = \frac{5{,}6}{6} \cdot 2{,}18 = 2{,}03 \qquad K_{p\,600} = 1{,}1 \cdot 10^2.$$

---

2. Im Gleichgewicht soll 1 g Reaktionsgemisch $\beta = 0{,}75$ g $CH_4$ enthalten.

| Gleichgew.-Molzahlen | Gleichgew.-Molenbrüche |
|---|---|
| $\beta$ g Methan sind $\frac{\beta}{16}$ Mol, | $x_{CH_4} = \frac{\beta}{8 - 7\beta}$ |
| $(1 - \beta)$ g $H_2$ sind $\frac{1-\beta}{2}$ Mol, | $x_{H_2} = \frac{8 - 8\beta}{8 - 7\beta}$ |

Gesamtmolzahl: $\frac{8 - 7\beta}{16}$.

$$K_x = \frac{x_{CH_4}}{x_{H_2}} = p \cdot K_p = \frac{\beta\,(8 - 7\beta)}{(8 - 8\beta)^2}. \text{ Mit } \beta = \frac{3}{4} \text{ ergibt sich } p \cdot K_p = \frac{33}{64} = 0{,}52.$$

Für den Gleichgewichtsdruck bei 300 bzw. 600 °K folgt also:

$$p_{300} = 7{,}2 \cdot 10^{-10}, \quad p_{600} = 4{,}7 \cdot 10^{-3}\text{ atm.}$$

## *§ 20. Der dritte Hauptsatz der Thermodynamik und die Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes der Temperatur*

Wie in § 19 dargelegt wurde, bildet die Kenntnis der Temperaturfunktion der Entropie die Grundlage für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten chemischer Reaktionen. Für die Temperaturabhängigkeit der Entropie gilt allgemein

$$S_T = S^0 + \int_0^T \frac{C_p}{T}\, dT, \tag{1}$$

wenn wir mit $S^0$ die Entropie des betreffenden Systems beim absoluten Nullpunkt bezeichnen.

Außerdem gilt, wenn ein System isotherm von einem Zustand $\beta$ in einen anderen Zustand $\alpha$ übergeht

$$G^\alpha - G^\beta = H^\alpha - H^\beta - T\,(S^\alpha - S^\beta) \tag{3}$$

oder abgekürzt

$$\Delta G - \Delta H = -T \Delta S. \tag{4}$$

Allgemein gilt aber

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} = -\Delta S, \tag{5}$$

also auch

$$\Delta G - \Delta H = T\,\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \tag{6}$$

(GIBBS-HELMHOLTZsche Gleichung).

Sofern $\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} = -\Delta S$ endlich bleibt oder asymptotisch dem Wert Null zustrebt, wenn $T \to 0$, gilt demnach für $T = 0$

$$\Delta G = \Delta H, \tag{7}$$

d.h. also

$$G^{0\alpha} - G^{0\beta} = H^{0\alpha} - H^{0\beta}. \tag{8}$$

Die Erfahrung lehrt nun, daß für $T \to 0$

$$\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} = 0 \quad (T = 0). \tag{9}$$

An und für sich wären, wie in *Abbildung 50* dargestellt ist, mit den Gleichungen (20.8) und (20.9) verschiedene Temperaturfunktionen von $\Delta G$ vereinbar. Welche von diesen verschiedenen Möglichkeiten gesetzmäßig ist, kann auf Grund unserer bisherigen Darlegungen, die aus dem nullten, ersten und zweiten Hauptsatz hergeleitet sind, nicht entschieden werden. NERNST machte nun die durch die Erfahrung bestätigte Annahme, daß von all diesen verschiedenen

Funktionen in der Natur nur diejenige gültig ist, für welche für $T = 0$ auch gilt

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} = 0 \quad (T = 0). \tag{10}$$

Daraus folgt mit (20.6), daß $\Delta G - \Delta H$ stärker als $T$ gegen Null geht, also $\Delta G$ und $\Delta H$ am absoluten Nullpunkt eine gemeinsame Tangente besitzen. Wegen (10) muß diese waagerecht verlaufen. In (20.10) ist also (20.9) schon enthalten. Aus (20.10) folgt

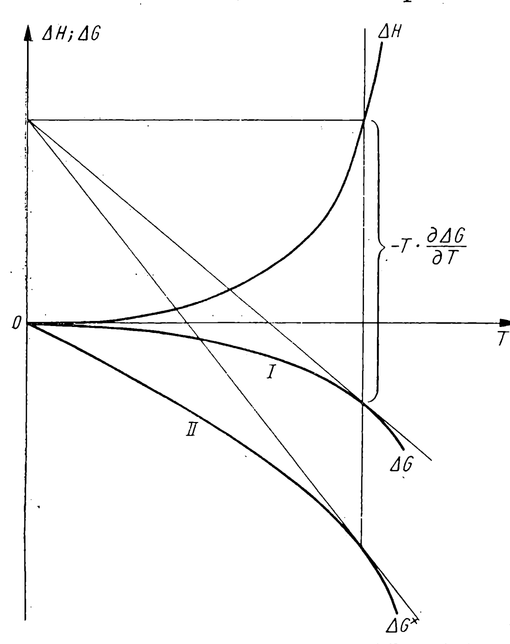



Abb. 50. Temperaturverlauf von $\Delta H$ und $\Delta G$ in der Nähe des absoluten Nullpunktes der Temperatur

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} = -\Delta S = 0, \quad (T = 0) \tag{11}$$

oder

$$S^{0\alpha} = S^{0\beta}. \tag{12}$$

Dies ist das NERNSTsche Wärmetheorem, welches man auch als den dritten Hauptsatz der Thermodynamik bezeichnet.

Wir wollen zunächst nur von Festkörpern und allenfalls Flüssigkeiten sprechen (von denen ja nur Helium bis $T = 0$ stabil bleibt). Über die Besonderheiten, die sich bei Gasen ergeben, wird weiter unten gesprochen. In der Form (20.12) bezieht sich der NERNSTsche Wärmesatz nur auf isotherme Vorgänge, bei denen die Molekülart erhalten bleibt, also z.B. Phasenumwandlungen, Druckänderungen oder Änderung der Magnetisierung. Aber auch auf chemische Reaktionen ist er anwendbar, er lautet dann

$$\mathfrak{S} = 0 \quad (T = 0). \tag{13}$$

Am absoluten Nullpunkt verlaufen alle Reaktionen zwischen (reinen) kondensierten Stoffen ohne Entropieänderung. Da bei chemischen Reaktionsgleichungen die Molekülarten links und rechts aus denselben Atomen aufgebaut sein müssen (vergleiche Seite 117), so ist (20.13) gleichbedeutend mit der Aussage, daß bei $T = 0$ *die Entropien der kondensierten Stoffe streng additiv sind.* Damit kommt der NERNSTsche Wärmesatz in Analogie zur KOPP-NEUMANNschen Regel, die bei tiefen Temperaturen die Additivität der Molwärmen fester Körper forderte, und zur entsprechenden Additivität der Molvolumina.

Während aber in den beiden letzten Fällen die wahren Werte von $c_p$ und $v$ zugänglich sind, ist das bei den Entropien nicht der Fall. Da bei allen chemischen Reaktionen die Atomarten erhalten bleiben, können ihre Werte für $T = 0$ beliebig festgesetzt werden. [Vergleiche dazu die genau parallellaufenden Überlegungen für die Absolutwerte der Enthalpien (Seite 122)]. Das brauchte nicht mehr der Fall zu sein, wenn wir Kernreaktionen im thermischen Gleichgewicht studieren würden. In der Chemie kann man jedenfalls, ohne einen Fehler zu machen, d.h. ohne je Gefahr zu laufen, mit der Erfahrung nicht in Einklang zu sein, setzen

$$S_i^0 = 0. \tag{14}$$

Dies ist die Form, in welcher die NERNSTsche Aussage durch PLANCK erweitert wurde. PLANCKS Schluß ist konsequent materialistisch. Er folgt dem materialistischen Grundsatz, daß etwas Gedachtes erst dann Anspruch erheben kann, wahr zu sein, wenn es durch die Erfahrung geprüft werden kann und diese Prüfung bestanden hat. Oben wurde gesagt, daß der dritte Hauptsatz nicht direkt aus der auf den nullten, ersten und zweiten Hauptsatz gegründeten thermodynamischen Theorie abgeleitet werden kann. Dies gilt jeweils aber auch für die Hauptsätze 0, 1 und 2. Aber ebenso, wie schon ausführlich bei der Darlegung des zweiten Hauptsatzes geschehen ist, wollen wir auch hier darauf hinweisen, daß alle Schlußfolgerungen aus dem dritten Hauptsatz zugleich praktische Anweisungen zur Prüfung der Richtigkeit des Hauptsatzes sind. Sollte irgendeine Erfahrung gemacht werden, die im Widerspruch zu einer der Schlußfolgerungen ist, so wäre dadurch das Prinzip widerlegt. Die Bestätigung der Schlußfolgerungen ist also die wissenschaftliche Form des Beweises.

Der dritte Hauptsatz liefert die theoretische Grundlage für die Berechnung von Gleichgewichtskonstanten aus einem Enthalpiewert bei irgendeiner Temperatur und der gesamten Temperaturfunktion der spezifischen Wärmen von $T = 0$ ab. Wir benutzen hierbei folgende allgemeine Beziehung:

$$^0\mathfrak{A}_T = {}^0\mathfrak{H}_T - T\,{}^0\mathfrak{S}_T, \tag{15}$$

aus der sich gemäß

$$^0\mathfrak{A}_T = -RT \ln K_T \tag{16}$$

die Gleichgewichtskonstante berechnen läßt. Für $^0\mathfrak{H}_T$ gilt nach dem KIRCHHOFFschen Satz und Integration

$$^0\mathfrak{H}_T = {}^0\mathfrak{H}^0 + \int_0^T (\Sigma \nu_i c_{pi})\, dT, \tag{17}$$

so daß sich jederzeit $^0\mathfrak{H}^0$ berechnen läßt.

Für $^0\mathfrak{S}_T$ gilt nach dem dritten Hauptsatz

$$^0\mathfrak{S}_T = \int_0^T \frac{\Sigma \nu_i c_{pi}}{T}\, dT. \tag{18}$$

Also erhalten wir als Gleichung zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten

$$\ln K_T = -\frac{{}^0\mathfrak{H}^0}{RT} - \frac{1}{RT}\int_0^T (\Sigma \nu_i c_{pi})\, dT + \frac{1}{R}\int_0^T \frac{\Sigma \nu_i c_{pi}}{T}\, dT. \qquad (19)$$

Die genaue Kenntnis des Temperaturverlaufs der spezifischen Wärmen der Stoffe und die Standardenthalpien liefern also die Grundlagen für die Berechnung beliebiger chemischer Gleichgewichte. Formel (20.19) entspricht der früher abgeleiteten (z.B. 19.47), nur ist jetzt $\vartheta = 0°$ K gesetzt, und damit ist das Glied mit ${}^0\mathfrak{S}^0$ weggefallen. Schwierigkeiten ergeben sich nur, wenn man (20.19) auch auf Reaktionen mit Gasen anwenden will. Bei Gasen geht ja $c_p$ für $T \to 0$ zunächst nicht gegen Null, sondern, grob gesehen, gegen $\frac{3}{2}R$. Wenn eine Reaktion mit Änderung der Gasmolzahl verläuft, so wird das letzte Integral in (20.19) unendlich. Das ist der Grund, weshalb wir bisher bei der Anwendung des NERNSTschen Wärmesatzes die Gase ausgeschlossen hatten. Nach der Quantenstatistik ist das zwar nicht stichhaltig, da auch die Translationswärme schließlich einmal gegen Null geht (Seite 85). Praktisch ist aber das letzte Stück von $c_p$ kurz vor $T = 0$ zu wenig bekannt, als daß man darauf die Berechnung von $K$ gründen könnte. Während man also bei kondensierten Reaktionen allein aus der Kenntnis von spez. Wärmen und Reaktionswärmen Gleichgewichte berechnen kann, müssen für Gase irgendwelche Gleichgewichtsdaten gemessen werden; meist wählt man da das experimentell leicht zugängliche Dampfdruckgleichgewicht. Formelmäßig läßt sich dann (in genügender Entfernung von $T = 0$) für jede Gasart das letzte Integral in der Form schreiben

$$a \ln T + i,$$

darin ist $i$ die „chemische Konstante" des jeweiligen Gases. Die chemischen Konstanten lassen sich aus Dampfdruckmessungen ermitteln und auch statistisch berechnen. Wir wollen hier nicht weiter darauf eingehen.

NERNST hat unter bestimmten Annahmen über die spez. Wärmen eine Näherungsformel für (20.19) angegeben:

$$\log K = -\frac{{}^0\mathfrak{H}}{4{,}57\, T} + \Sigma \nu_{i\,\mathrm{Gase}}\,(1{,}75 \log T + C_{i\,\mathrm{Gase}}). \qquad (19\,\mathrm{a})$$

Darin ist ${}^0\mathfrak{H}$ die Wärmetönung der Reaktion, die (wegen ihrer geringen Temperaturabhängigkeit) bei einer beliebigen Temperatur gemessen sein kann. Die $\nu_{i\,\mathrm{Gase}}$ sind die stöchiometrischen Faktoren der an der Reaktion beteiligten Gase, die $C_{i\,\mathrm{Gase}}$ die „konventionellen chemischen Konstanten" der Gase. Für grobe Überschlagsrechnungen kann man $C_i \approx 3$ setzen. Dann besagt (20.19a), daß sich die Gleichgewichtskonstante aus nur einer (meist leicht zugänglichen) Meß-

größe, der Reaktionswärme bestimmen läßt. Will man etwas genauer rechnen, so kann man die $C_i$ der folgenden kleinen Tabelle entnehmen

| $O_2$ | $CO$ | $CO_2$ | $H_2$ | $N_2$ | $H_2S$ | $SO_2$ | $H_2O$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2,8 | 3,5 | 3,2 | 1,6 | 2,6 | 3,0 | 3,3 | 3,6 | 3,1 |

Die Genauigkeit der NERNSTschen Formel ist nicht besonders groß, wie zu erwarten ist; am größten noch bei homogenen Gasreaktionen, vor allem, wenn sie ohne Änderung der Molzahl verlaufen. [Der Leser berechne für die in § 19 nach den ULICHschen Formeln behandelten Reaktionen $K$ noch einmal nach (20.19a).]

Eine sehr anschauliche direkte Bestätigung des dritten Hauptsatzes liefert auch die Schmelzpunktkurve des Heliums. Helium ist die einzige Substanz, die – außer bei höheren Drücken – bis zum absoluten Nullpunkt flüssig ist. Abbildung 51 zeigt die Abhängigkeit des zur Bildung festen Heliums erforderlichen Druckes von der Temperatur. Unterhalb 1,5°K wird dieser Druck von der Temperatur unabhängig (etwa 25 atm). Hier gilt also

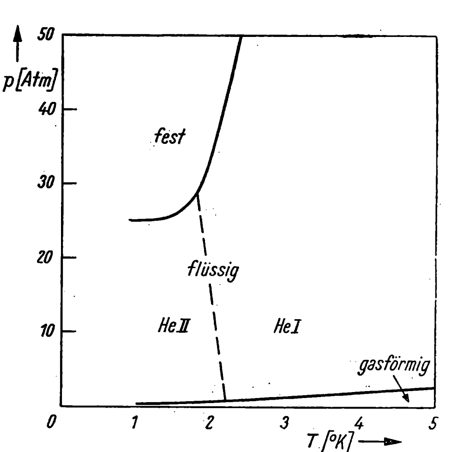


Abb. 51. Schmelzkurve des Heliums bei T → 0

$$\frac{dp}{dT} = 0 \quad (T \to 0). \qquad (20)$$

Nach der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung (vergl. § 21) gilt

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2}. \qquad (21)$$

Da auch für $T = 0$ festes Helium ein kleineres Volumen besitzt als flüssiges, $v_1 - v_2$ also stets einen endlichen Wert behält, muß am absoluten Nullpunkt gelten

$$s^0_{\text{fl}} = s^0_{\text{fest}} \quad (T \to 0) \qquad (22)$$

in Einklang mit dem dritten Hauptsatz.

Auf Grund des dritten Hauptsatzes ergibt sich auch, daß es unmöglich ist, den absoluten Nullpunkt der Temperatur zu erreichen. Zum Beweis betrachten wir irgendeinen Vorgang – Volumenänderung, Umwandlung von weißem Zinn in graues, Ausschaltung eines Magnetfeldes –, bei welchem ein gegebenes System von einem Zustand $\alpha$ in einen Zustand $\beta$ übergeht. In beiden Zuständen gilt allgemein für die Temperaturabhängigkeit der Entropien, wobei wir den jeweiligen Zustand wiederum durch die obenstehenden Indizes $\alpha$ und $\beta$ kennzeichnen:

$$S^\alpha = S^{0\alpha} + \int_0^T \frac{C^\alpha}{T}\, dT, \qquad S^\beta = S^{0\beta} + \int_0^T \frac{C^\beta}{T}\, dT. \qquad (23)$$

Wir haben in diesen Gleichungen zunächst noch die Nullpunktsentropien formal hingeschrieben. Von den Integralen wissen wir, daß sie konvergieren und für $T \to 0$ verschwinden. $C$ geht mindestens so stark gegen Null wie $T$. Wir lassen nun adiabatisch das System vom Zustand $\alpha$ in den Zustand $\beta$ übergehen. Dabei ändere sich die Temperatur vom Werte $T_1$ zum Werte $T_2$. Da wir auf Grund des zweiten Hauptsatzes wissen, daß die Temperaturänderung am größten ist, wenn wir den Prozeß vollkommen reversibel vor sich gehen lassen, berechnen wir die maximal erreichbare Temperaturänderung auf Grund der für einen reversiblen Prozeß gültigen Bedingung

$$\Delta S = 0. \tag{24}$$

Damit erhalten wir

$$S^{0\alpha} + \int_0^{T_1} \frac{C^\alpha}{T}\, dT = S^{0\beta} + \int_0^{T_2} \frac{C^\beta}{T}\, dT. \tag{25}$$

Je nach den Werten von $S^{0\alpha}$ und $S^{0\beta}$ und den tatsächlichen Temperaturfunktionen von $C^\alpha$ und $C^\beta$ könnte bei Wahl einer genügend niedrigen Anfangstemperatur $T_1$ die Endtemperatur $T_2$ unter Umständen der absolute Nullpunkt sein. Wenn das der Fall wäre, müßte gelten

$$S^{0\alpha} - S^{0\beta} = \int_0^{T_1} \frac{C^\alpha}{T}\, dT. \tag{26}$$

Da für endliche Werte von $T_1$ das Integral nie verschwindet, könnte bei günstigsten Bedingungen der absolute Nullpunkt der Temperatur nur unter der Voraussetzung erreicht werden, daß

$$S^{0\beta} > S^{0\alpha}. \tag{27}$$

Dies ist aber nach dem dritten Hauptsatz nie der Fall. Infolgedessen ist der absolute Nullpunkt der Temperatur unerreichbar. Dieses wichtige Ergebnis, das durch die Erfahrung völlig bestätigt wird, steht in Einklang mit einem der Fundamentalsätze der materialistischen Dialektik: Es gibt keine Materie ohne Bewegung und keine Bewegung ohne Materie. Materie und Bewegung sind unlösbar miteinander verbunden. Wenn es möglich wäre, den absoluten Nullpunkt der Temperatur zu erreichen, würde dies praktisch das gänzliche Aufhören der Molekularbewegung bedeuten. Aber ebenso wie alle Körper der Natur, befinden sich auch Atome und Moleküle relativ zueinander in ständiger Bewegung und Veränderung. Der Zustand der Ruhe kann nie absolut sein. Ruhe gibt es nur relativ zu einem bestimmten Körper oder relativ zu einem bestimmten Punkt des Raumes. Aber im Zustand der absoluten Ruhe relativ zu allem anderen befindet sich nichts in der Welt. Das gleiche bringt übrigens die Relativitätstheorie in ganz anderer Beziehung zum Ausdruck.

## *§ 21. Die Clausius-Clapeyronsche Gleichung*

Bisher haben wir ausschließlich homogene Gleichgewichte betrachtet, d.h. Gleichgewichte, bei welchen alle beteiligten Stoffe sich in einer einzigen einheitlichen Phase befinden, möge diese nun gasförmig, flüssig oder fest sein. Wir wollen jetzt unsere Betrachtungen auf Systeme ausdehnen, in denen zwei verschiedene Phasen vorkommen. Dies können also Gleichgewichte zwischen zwei verschiedenen festen Phasen, zwei verschiedenen flüssigen Phasen, einer festen und einer flüssigen, einer festen und einer gasförmigen, oder auch einer flüssigen und einer gasförmigen sein.

Wir betrachten jetzt das Verhalten einer Komponente, die in den miteinander im Gleichgewicht befindlichen Phasen vorkommt. Der Einfachheit halber ziehen wir nur zwei Phasen in Betracht (bei mehr als zwei Phasen ändert sich prinzipiell nichts) und kennzeichnen die den beiden Phasen zugeordneten Werte durch die Indizes $\alpha$ und $\beta$. Wenn sich nun die Molzahl einer Komponente $i$ in der einen Phase um $dn_i$ ändert, indem diese Menge von der einen Phase in die andere übertritt, so ändert sich die Molzahl dieser Komponente in der anderen Phase entsprechend um den Betrag $-dn_i$. Die reversible isobare isotherme Nutzarbeit zur Überführung dieser Menge von der einen Phase zur anderen ist demnach

$$dn_i\left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_i} - \frac{\partial G^\beta}{\partial n_i}\right) = dn_i\,(\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) = \mathfrak{A}\cdot dn_i. \tag{1}$$

Herrscht zwischen beiden Phasen Gleichgewicht, so gilt aber

$$\mathfrak{A} = 0. \tag{2}$$

Hieraus folgt

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta. \tag{3}$$

Beim Übergang zu einem benachbarten Gleichgewichtszustand ist auch

$$d\mu_i^\alpha = d\mu_i^\beta. \tag{4}$$

Da allgemein gilt:

$$d\mu_i = -\,s_i\,dT + v_i\,dp, \tag{5}$$

folgt

$$-\,s_i^\alpha\,dT + v_i^\alpha\,dp = -\,s_i^\beta\,dT + v_i^\beta\,dp \tag{6}$$

und hieraus

$$\left(s_i^\alpha - s_i^\beta\right) dT = \left(v_i^\alpha - v_i^\beta\right) dp. \tag{7}$$

Wir erhalten also

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_i^\alpha - s_i^\beta}{v_i^\alpha - v_i^\beta} = \frac{\Delta s}{\Delta v}. \tag{8}$$

Dies ist die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung in allgemeinster Form. Da allgemein gilt:

$$\mu_i = h_i - T s_i, \tag{9}$$

können wir wegen (21.3) auch schreiben

$$h_i^\alpha - T s_i^\alpha = h_i^\beta - T s_i^\beta \tag{10}$$

oder umgeformt

$$\frac{h_i^\alpha - h_i^\beta}{T} = s_i^\alpha - s_i^\beta, \tag{11}$$

womit (21.9) übergeht in

$$\frac{dp}{dT} = \frac{h_i^\alpha - h_i^\beta}{T\left(v_i^\alpha - v_i^\beta\right)}. \tag{12}$$

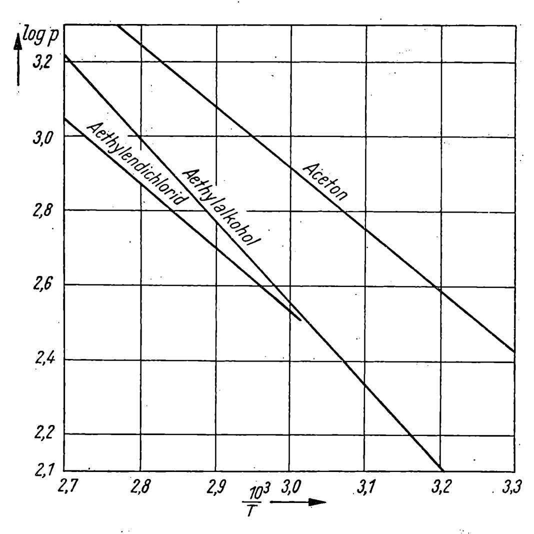



Abb. 52. Logarithmische Dampfdruckkurven

Wenden wir z.B. diese Gleichung auf das Gleichgewicht zwischen einer reinen flüssigen Phase und ihrem Dampf an, so ist $p$ der Dampfdruck. $h_i^\alpha - h_i^\beta$ ist der Enthalpieunterschied von 1 Mol Dampf und 1 Mol Flüssigkeit. Dies ist aber die molare Verdampfungswärme $L_p$. Wenn wir kleine Dampfdrücke in Betracht ziehen, können wir das Molvolumen der Flüssigkeit gegenüber dem Molvolumen des Dampfes vernachlässigen. Wenn wir außerdem annehmen, daß für den Dampf das Gasgesetz weitgehend erfüllt ist, erhalten wir

$$v_i^\alpha - v_i^\beta \approx v_i^\alpha \approx \frac{RT}{p} \tag{13}$$

und hieraus

$$\frac{dp/p}{dT} = \frac{d\ln p}{dT} = \frac{L_p}{RT^2}. \tag{14}$$

Durch Integration erhält man (bei konstantem $L_p$)

$$\ln p = -\frac{L_p}{RT} + C. \tag{15}$$

Trägt man also den Logarithmus des Dampfdruckes gegen die reziproke absolute Temperatur auf, so erhält man eine Gerade, sofern $L_p$ von der Temperatur unabhängig ist. Abbildung 52 zeigt, daß dies Gesetz durch die Erfahrung aus-

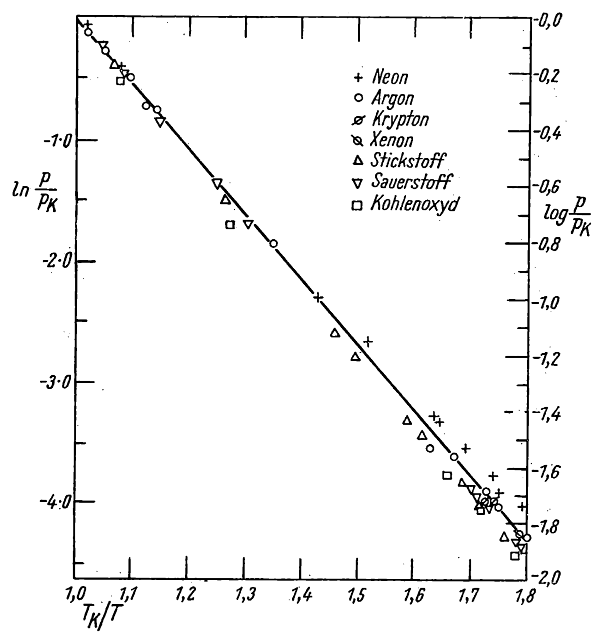



Abb. 53. Reduzierte Dampfdrucke

gezeichnet bestätigt wird. Erstaunlicherweise gilt es sogar mit ziemlicher Exaktheit bis in die Nähe des kritischen Punktes, obwohl mit zunehmender Annäherung an den kritischen Punkt die Verdampfungswärme abnimmt und dem Wert Null zustrebt. Offensichtlich kompensieren sich verschiedene entgegengesetzt wirkende Effekte. Denn mit zunehmender Annäherung an den kritischen Punkt können weder die Abweichungen im Verhalten des Dampfes vom idealen Gasgesetz noch das Volumen der flüssigen Phase vernachlässigt werden. Wenn Gleichung (21.15) bis in die Nähe des kritischen Punktes gültig ist, können wir also schreiben:

$$\ln \frac{p}{p_k} = -\frac{L_p}{R}\left(\frac{1}{T_k} - \frac{1}{T}\right). \tag{16}$$

Dies läßt sich umformen in

$$\ln \frac{p}{p_k} = A\left(1 - \frac{T_k}{T}\right) \tag{17}$$

mit

$$A = \frac{L_p}{R T_k}. \tag{18}$$

. Interessanterweise werden bei den verschiedensten Flüssigkeiten für die Konstante $A$ nahezu die gleichen Werte gefunden, nämlich 5,21. Dies zeigt in anschaulicher Weise die *Abbildung 53*, wo $\ln p/p_k$ gegen $T_k/T$ aufgetragen ist. (GUGGENHEIM, Thermodynamics, Amsterdam 1951, Seite 142.)

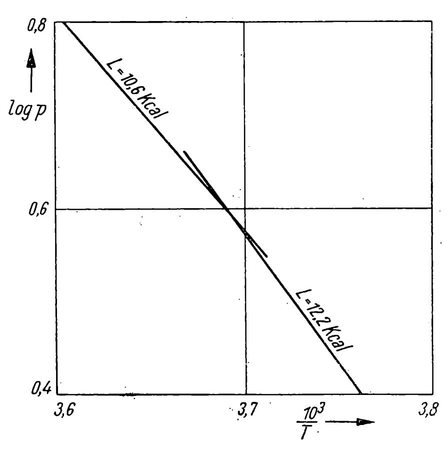



Abb. 54. Dampfdruckkurven von Eis und Wasser

Die Tatsache, daß $A$ bei vielen Flüssigkeiten nahezu den gleichen Wert besitzt ist Inhalt zweier Regeln. Die PICTET-TROUTONsche Regel besagt, daß $\frac{L_p}{T_0}$ ($T_0$ = Siedetemperatur bei $p = 1$ atm) in vielen Fällen Werte in der Nähe von $21 \frac{\text{cal}}{\text{Grad} \cdot \text{Mol}}$ annimmt. Andererseits ist nach der GULDBERGschen Regel $\frac{T_0}{T_k}$ etwa $\frac{2}{3}$. Die Verbindung beider Regeln führt zu $A \approx 7$, was mit dem oben angeführten Wert größenordnungsmäßig übereinstimmt.

Ermitteln wir experimentell den Dampfdruck $p$ als Funktion von $T$ von den im Gleichgewicht mit ihren Phasen stehenden festen oder flüssigen Stoffen, dann können wir mit Gleichung (21.15) die Sublimations- oder Verdampfungswärmen näherungsweise berechnen. Außerdem erhalten wir sofort den Wert für die Schmelzwärme, wenn wir die Verdampfungswärme von der Sublimationswärme abziehen; denn die notwendige Energie zur direkten Überführung der festen Phase in die gasförmige durch Sublimation ist genauso groß, wie die Energie, die bei der Verdampfung auf dem Umwege über die flüssige Phase benötigt wird. In Abbildung 54 ist für Eis und Wasser $\log p$ (Gleichgewichtsdampfdruck) als Funktion von $1/T$ aufgetragen. Den aus der Steigung gewonnenen Wert müssen wir mit $R$ und 2,303 (Umrechnungsfaktor vom dekadischen zum natürlichen Logarithmus) multiplizieren, um die Sublimations- oder Verdampfungswärme zu erhalten. In unserem Beispiel errechnet sich die Sublimationswärme des Eises zu $L_{\text{Sub.}} = 12{,}2$ kcal/Mol und die Verdampfungswärme von Wasser $L_p = 10{,}6$ kcal/Mol. $L_{\text{Sub.}} - L_p$ ergibt dann eine Schmelzwärme von $L_s = 1{,}8$ kcal. Es handelt sich nur um Näherungswerte, denn der Wasser-

dampf verhält sich in unserem Meßbereich natürlich nicht wie ein ideales Gas. Exakte Werte liefern kalorische Messungen ($L_{\text{Sub.}} = 11{,}14$, $L_p = 9{,}71$, $L_s = 1{,}43$).

Die Clausius-Clapeyronsche Gleichung bietet aber auch die Möglichkeit, direkt Schmelzwärmen zu berechnen, indem die Druckabhängigkeit des Schmelzpunktes experimentell bestimmt wird. Da sich das Volumen der flüssigen Phase nur wenig vom Volumen der festen unterscheidet und die Flüssigkeit keineswegs den idealen Gasgesetzen folgt, sind die in Gleichung (21.15) enthaltenen Vernachlässigungen nicht zulässig. Wir benutzen darum die Gleichung

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_s}{T(v_{\text{fl}} - v_{\text{fest}})} = \frac{L_s}{T\,\Delta v}. \tag{19}$$

In der folgenden Tabelle sind die Druckabhängigkeit der Schmelzkurve und die Volumendifferenz zwischen fester und flüssiger Phase für Benzol aufgeführt. Die Schmelzwärme ist auf 1 g bezogen.

Zur Errechnung von $L_s$ wurde graphisch $p$ gegen $T$ aufgetragen und aus der Steigung $\frac{dp}{dT}$ bestimmt.

Dann errechnet sich z. B. die Schmelzwärme aus den Werten der ersten Zeile

$$L_{s_1} = \left(\frac{dp}{dT_1}\right) \cdot \Delta v_1 T_1 = 29{,}2 \text{ cal/g}. \tag{20}$$

| | $T$ °K | $p$ | $\frac{dp}{dT}$ | $v_{\text{fl}} - v_{\text{fest}}$ | $L_s \left[\frac{\text{cal}}{\text{g}}\right]$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 278,56 | 1 | 0,809 | 0,1307 | 29,2 |
| 2. | 283,25 | 161 | 0,832 | 0,1272 | 30,0 |
| 3. | 293,26 | 533 | 0,904 | 0,1118 | 29,6 |
| 4. | 302,72 | 925 | 0,969 | 0,1053 | 30,9 |
| 5. | 315,19 | 1455 | 1,058 | 0,0919 | 30,6 |

Im vorliegenden Meßbereich ergibt sich eine mittlere Schmelzwärme von 30,1 cal/g. Dieser Wert stimmt gut mit dem kalorimetrisch gemessenen Wert von 30,4 cal/g überein.

Wie noch ausführlich in § 28 dargelegt wird, nimmt ein Flüssigkeitstropfen, wenn auf ihn keine äußere Kraft (z.B. Erdschwere) wirkt, unter dem Einfluß seiner Oberflächenspannung Kugelform an. Die Flüssigkeit im Tropfeninnern steht dann unter einem Druck von

$$p = \frac{2\sigma}{r}. \tag{21}$$

Bei sehr kleinen Tropfen wird der Radius $r$ sehr klein und der Innendruck $p$ sehr groß. Wir können deshalb beobachten, daß feinste Tröpfchen einen erniedrigten Schmelzpunkt haben. Nebel und Dunsttröpfchen gefrieren daher erst unter Null Grad. Die Clausius-Clapeyronsche Gleichung läßt sich auch

in diesem Falle anwenden. Es interessiert uns die Abhängigkeit der Schmelztemperatur vom Druck.

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v_{\text{fl}} - v_{\text{fest}})}{L_s}. \tag{22}$$

Beziehen wir unsere Rechnung auf 1 g Wasser, dann sind $v_{\text{fl}} = 0{,}00100$ und $v_{\text{fest}} = 0{,}00109$ Liter. $L_s$ beträgt 79,3 cal/g bzw. = 3,28 Literatmosphären.

$$\frac{dT}{dp} = \frac{273\,(0{,}00100 - 0{,}00109)}{3{,}28} = -\,0{,}0076. \tag{23}$$

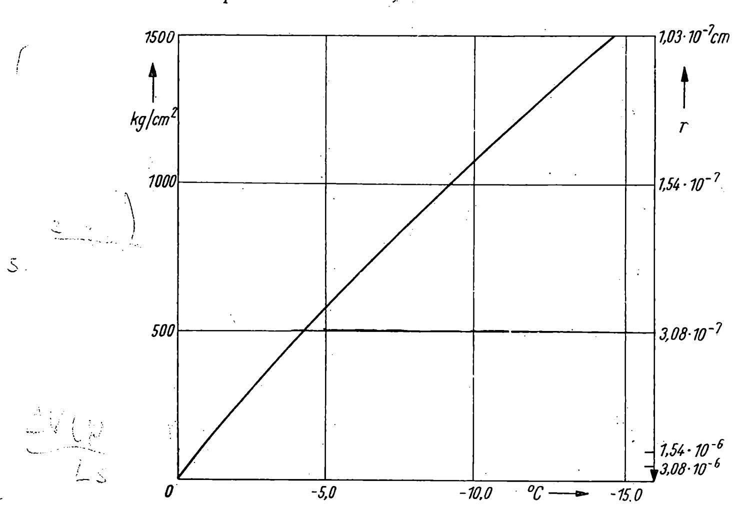



Abb. 55. Schmelzpunkt kleiner Tröpfchen

Es entspricht also der Steigerung des Druckes um eine Atmosphäre eine Senkung des Gefrierpunktes von 0,0076°. Diesen Druck und diese Gefrierpunktserniedrigung hat ein kugelförmiges Wassertröpfchen mit dem Radius

$$r = 1{,}54 \cdot 10^{-4}\ \text{cm},$$

denn

$$r = \frac{2\,\sigma}{p} = \frac{151{,}2}{1 \cdot 981 \cdot 10^3} = 1{,}54 \cdot 10^{-4}\ \text{cm}. \tag{24}$$

In Abbildung 55 ist die nach (24) berechnete Schmelztemperatur von Wasser als Funktion der Tröpfchengröße aufgetragen.

An dieser Stelle wollen wir die Beantwortung einer Frage nachholen, die sich bei der Behandlung der VAN DER WAALSschen Isothermen ergeben hatte, die wir aber ohne Kenntnis des zweiten Hauptsatzes in § 11 noch nicht beantworten konnten. In Abbildung 56 ist eine S-förmige VAN DER WAALS-Isotherme abgebildet, die also sowohl den gasförmigen wie auch den flüssigen Zustand

umfaßt. Wie bereits in § 11 dargelegt wurde, liegt bei dem Druck $p_x$ das Gleichgewicht zwischen flüssiger Phase und Gasphase. Längs der Linie $A\,B$ vergrößert sich das Volumen ohne Änderung des Druckes, indem das Volumen der Gasphase kontinuierlich auf Kosten des Volumens der verdampfenden Flüssigkeit zunimmt, bis bei $v = v_g$ alle Flüssigkeit verdampft ist. Erst danach, bei weiterer Vergrößerung von $v$, sinkt der Druck, weil das Gas expandiert. Umgekehrt wird bei Verringerung von $v$ längs der Linie $A\,B$ fortlaufend Gas zur Flüssigkeit kondensiert, bis bei $v = v_{\mathrm{fl}}$ alles Gas verflüssigt ist. Unterhalb $v_{\mathrm{fl}}$ steigt der Druck steil an, weil die Kompressibilität der Flüssigkeit gering ist. Wir hatten in § 11 bereits darauf hingewiesen, daß es unter Umständen auch möglich ist, Zustände längs der Kurvenäste $AC$ und $BD$ zu erreichen. Längs $BD$ haben wir es mit übersättigtem Dampf (unterkühltem Dampf) und längs $A\,C$ mit überhitzter (untersättigter) Flüssigkeit zu tun. Wenn für die Abscheidung der flüssigen Phase aus der Gasphase bzw. der Gasphase aus der Flüssigkeit keine Keime vorhanden sind, können diese Zustände verwirklicht werden. Tatsächlich kann man einen erheblichen Zug, d. h. einen negativen Druck, auf eine Flüssigkeit ausüben, ohne daß sie „zerreißt“ – d. h. Gasblasen entstehen –, wenn die Flüssigkeit „keimfrei“ gemacht wurde. Hierzu ist nur erforderlich, alle gelösten Gase vorher weitgehend zu entfernen. Daß Gase unterkühlt werden können, ist allgemein bekannt. Die Erscheinung spielt eine bedeutende Rolle in der Meteorologie. Man macht von ihr wissenschaftlichen Gebrauch in der WILSONschen Nebelkammer zur Sichtbarmachung schnell bewegter Teilchen, die aus Kernprozessen stammen.

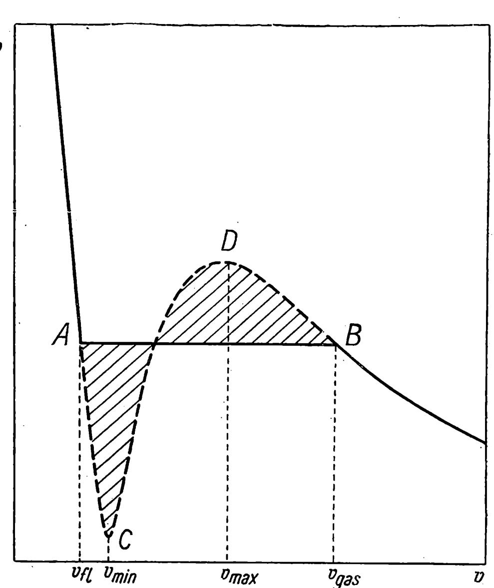



Abb. 56. VAN DER WAALS-Isotherme (schematisch)

Andererseits ist es jedoch nicht möglich, Zustände längs der Linie $CD$, die zwischen dem Minimum und dem Maximum der Isotherme liegen, zu realisieren. Aber unabhängig davon, welche der längs des Kurvenastes $A\,C\,D\,B$ liegenden Zustände realisierbar sind und welche nicht, gilt für alle, daß bei ihnen kein stabiles Gleichgewicht zwischen gasförmiger und flüssiger Phase vorliegen kann. Dies ist nur längs der Geraden $A\,B$ möglich. Wenn aber die VAN DER WAALSsche Isotherme unterhalb $v_{\mathrm{fl}}$ und oberhalb $v_g$ lauter Gleichgewichtszustände darstellt, so müssen konsequenterweise auch alle – zwar zum Teil schlecht oder auch gar nicht realisierbaren – Zustände zwischen $v_{\mathrm{fl}}$ und $v_g$, die

von der Isotherme dargestellt werden, sofern sie bestehen würden, Gleichgewichtszustände sein, die zwar keine Gleichgewichte zwischen zwei verschiedenen Phasen, aber doch ebenso im Gleichgewicht befindliche Zustände sind wie die Zustände oberhalb $v_g$ und unterhalb $v_{\mathrm{fl}}$. Um nun den Wert von $p_x$ zu berechnen, gehen wir aus von der allgemeinen Beziehung

$$d\mu = v\,dp. \tag{25}$$

Integrieren wir zwischen den Grenzen $v_{\mathrm{fl}}$ und $v_g$, so erhalten wir

$$\int_{\mu_{\mathrm{fl}}}^{\mu_g} d\mu = \int_{v_{\mathrm{fl}}}^{v_g} v\,dp; \quad \mu_g - \mu_{\mathrm{fl}} = \int_{v_{\mathrm{fl}}}^{v_g} v\,dp. \tag{26}$$

Nun gilt aber für alle Zustände längs der Linie $AB$

$$\mu_g = \mu_{\mathrm{fl}}. \tag{27}$$

Also gilt diese Beziehung auch für das chemische Potential des Systems in den Punkten $A$ und $B$, d.h. den Grenzen unserer Integration. Hieraus folgt

$$\int_{v_{\mathrm{fl}}}^{v_g} v\,dp = 0. \tag{28}$$

Dieses Integral ist, wovon man sich leicht durch eine geometrische Betrachtung überzeugen kann, gleich der Differenz der beiden schraffierten Flächenstücke I und II. Aus Gleichung (28) folgt also, daß bei $p_x$ die van der Waalssche Isotherme durch die Linie $AB$ gerade so abgeschnitten wird, daß diese beiden Flächen gleich groß werden.

Hieraus folgt auch, daß gelten muß:

$$p(v_g - v_{\mathrm{fl}}) = \int_{v_{\mathrm{fl}}}^{v_g} p\,dv. \tag{29}$$

Das Integral können wir auswerten, wenn wir $p$ aus der van der Waalsschen Gleichung einsetzen. Wir erhalten

$$p(v_g - v_{\mathrm{fl}}) = RT \ln \frac{v_g - b}{v_{\mathrm{fl}} - b} + a\left(\frac{1}{v_g} - \frac{1}{v_{\mathrm{fl}}}\right). \tag{30}$$

Drücken wir hierin $v_g$ und $v_{\mathrm{fl}}$ nach der van der Waalsschen Gleichung durch $T$ und $p$ aus und lösen nach $p$ auf, so erhalten wir die Dampfdruckformel. Das ist in allgemeinster Form kaum möglich, wir wollen jedoch $v_g$ und $v_{\mathrm{fl}}$ näherungsweise aus der van der Waalsschen Gleichung bestimmen. Für den Dampf haben wir in der Virialgleichung

$$v_d = \frac{RT}{p} + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \tag{31}$$

eine ausreichende Näherung. Für die Flüssigkeit vernachlässigen wir, wie schon

früher begründet, die Druckabhängigkeit völlig und ersetzen in $\frac{a}{v^2}$ das $v$ durch $b$. Dann erhalten wir [im gleichen Grade der Näherung wie (21.31)]

$$v_{\text{fl}} = b + \frac{b^2}{a} RT. \tag{32}$$

(21.32) läßt sich mit der BOYLE-Temperatur $T_B = \frac{a}{Rb}$ auch in der Form $v_{\text{fl}} = b\left(1 + \frac{T}{T_B}\right)$ schreiben. Da nach (6.8) $T_B = \frac{27}{8} T_k$ ist, so ist $\frac{T}{T_B}$ sicher sehr viel kleiner als 1; und weitere hier unberücksichtigte Glieder würden entsprechend noch viel kleiner sein, so daß die Näherung (21.32) berechtigt ist. (21.31) und (21.32) müssen wir nun in (21.30) einsetzen. Zunächst ergibt (21.30) etwas umgeformt

$$\left(p + \frac{a}{v_g v_{\text{fl}}}\right)(v_g - v_{\text{fl}}) = RT \ln \frac{v_g - b}{v_{\text{fl}} - b}. \tag{33}$$

Setzen wir hier (21.31) und (21.32) ein, so erhalten wir, wenn wir immer nur so weit mit der Näherung gehen, wie unbedingt nötig ist,

$$\left(p + \frac{ap}{RT \cdot b\left(1 + \frac{bRT}{a}\right)}\right) \frac{RT}{p} = RT \ln \frac{RT \cdot a}{p \cdot b^2 RT} \tag{34}$$

oder vereinfacht

$$1 + \frac{a}{RTb} \cdot \left(1 - \frac{bRT}{a}\right) = \ln \frac{a}{pb^2}. \tag{35}$$

Etwas umgeformt ergibt sich schließlich

$$\ln p = -\frac{a}{Rb} \cdot \frac{1}{T} + \ln \frac{a}{b^2}. \tag{36}$$

Das ist genau die Dampfdruckformel in der einfachsten Näherung, in der der Logarithmus des Dampfdruckes eine lineare Funktion der reziproken Temperatur ist. Mit der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung ergibt sich die molare Verdampfungswärme $L_p$ zu

$$L_p = \frac{a}{b}. \tag{37}$$

Außerdem sollte nach der PICTET-TROUTONschen Regel

$$R \ln \frac{a}{b^2} \approx 21 \frac{\text{cal}}{\text{Grad} \cdot \text{Mol}} \tag{38}$$

sein. Die Übereinstimmung von (21.36), (21.37) und (21.38) mit der Erfahrung ist nicht besonders gut. Wichtig ist jedoch, *daß* in einer Zustandsgleichung,

die für zwei Phasen gleichzeitig gilt, auch das Übergangsgleichgewicht zwischen diesen beiden Phasen mit enthalten ist.

Die Verdampfungswärme $L_p$ hätten wir übrigens auch auf direktem Wege erhalten können. Die Verdampfungswärme setzt sich aus der inneren Verdampfungswärme $L_i$ und der äußeren Verdampfungswärme $L_a$ zusammen. Die äußere Verdampfungswärme ist die Volumenarbeit gegen den äußeren Druck beim Übergang von 1 Mol Flüssigkeit in 1 Mol Dampf. Die innere Verdampfungswärme ist die entsprechende Arbeit gegen die zwischenmolekularen Anziehungskräfte, also gegen den Binnendruck $\pi$, der beim VAN DER WAALSschen Gas gleich $\frac{a}{v^2}$ ist.

$$L_p = p\,(v_g - v_{\text{fl}}) + \int\limits_{v_{\text{fl}}}^{v_g} \frac{a}{v^2}\,dv \tag{39}$$

oder

$$L_p = \left(p + \frac{a}{v_g v_{\text{fl}}}\right)(v_g - v_{\text{fl}}) \tag{40}$$

oder mit (21.31) und (21.32)

$$L_p = RT + \left(\frac{a}{b} - RT\right). \tag{41}$$

Darin ist

$$L_a = RT; \quad L_i = \frac{a}{b} - RT. \tag{42}$$

(21.41) und (21.37) liefern natürlich dasselbe Ergebnis. Die Rechnung weiterzutreiben hat wenig Sinn, da schon auf dieser Stufe die Genauigkeit nicht sehr groß ist.

Wie bereits dargelegt, ist die molare Verdampfungswärme $L_p$ gleich der Differenz der molaren Enthalpien von Dampf und Flüssigkeit

$$L_p = h_g - h_{\text{fl}} = \Delta h. \tag{43}$$

Durch Differentiation nach der Temperatur ergibt sich daraus $\frac{dL_p}{dT}$ als Differenz der entsprechenden spezifischen Wärmen. Damit erweist sich die Formel für $\frac{dL_p}{dT}$ als Sonderfall der KIRCHHOFFschen Formel (12.49), wie man leicht einsehen kann, wenn man den Verdampfungsvorgang eines Stoffes $A$ als chemische Reaktionsgleichung

$$A_{\text{fl}} = A_g \tag{44}$$

schreibt. Genaugenommen haben wir jedoch noch einen Fehler gemacht, denn die KIRCHHOFFschen Formeln wurden ja unter der Nebenbedingung $p = \text{const}$ (bzw. $V = \text{const}$) abgeleitet; dagegen sind in den Zuständen, in denen die Verdampfungswärmen $L(T)$ und $L(T + dT)$ gemessen werden, nach der CLAU-

SIUS-CLAPEYRONschen Gleichung auch die Drücke verschieden. Die exakte Formel für die Temperaturabhängigkeit von $L$ ergibt sich also folgendermaßen:

$$\frac{dL}{dT} = \frac{d\Delta h\,[T, p(T)]}{dT} = \left(\frac{\partial \Delta h}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \Delta h}{\partial p}\right)_T \cdot \frac{dp}{dT} \tag{45}$$

oder

$$\frac{dL}{dT} = (c_{p_g} - c_{p\text{fl}}) + (\varepsilon_g - \varepsilon_{\text{fl}}) \frac{dp}{dT}, \tag{46}$$

worin $\varepsilon$ durch (8.16) definiert ist und nach (8.22) durch thermische Zustandsgrößen ersetzt werden kann. Man erhält

$$\frac{dL}{dT} = (c_{p_g} - c_{p\text{fl}}) + [v_g(1 - T\alpha_g) - v_{\text{fl}}(1 - T\alpha_{\text{fl}})] \frac{dp}{dT}. \tag{47}$$

In genügender Entfernung vom kritischen Punkt sind $1 - T\alpha_g$ und $v_{\text{fl}}$ sehr klein, so daß mit guter Näherung

$$\frac{dL}{dT} \approx c_{p_g} - c_{p\text{fl}} \tag{48}$$

gesetzt werden kann. Da die Verdampfungswärme bei Annäherung an den kritischen Punkt nach Null hin abnehmen muß, ist (im allgemeinen) $c_{p_g} < c_{p\text{fl}}$. Beim Wasser ist beispielsweise (bei 100° C und 1 atm) $c_{p\text{fl}} = 18{,}2\,\frac{\text{cal}}{\text{Grad}\cdot\text{Mol}}$; $c_{p_g}$ liegt nach der Tabelle Seite 81 zwischen 8 und 14 je nach der Anregung der Schwingungsfreiheitsgrade. Bei 100° C und 1 atm ist $c_{p_g} = 8{,}8\,\frac{\text{cal}}{\text{Grad}\cdot\text{Mol}}$, die Schwingungen sind also kaum angeregt, wie auch die charakteristischen Temperaturen in der Tabelle Seite 83 zeigen. Bei höheren Drücken, insbesondere bei Annäherung an den kritischen Punkt, muß in (21.47) auch das zweite Glied beachtet werden. (Außerdem spielt jetzt die Druckabhängigkeit von $c_p$ eine wesentliche Rolle.) Setzt man in (21.47) $\frac{dp}{dT}$ nach der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung ein, so ergibt sich (mit $\Delta v = v_g - v_{\text{fl}}$)

$$\frac{dL}{dT} = (c_{p_g} - c_{p\text{fl}}) + \frac{L}{T}\left(1 - \left(\frac{\partial \ln \Delta v}{\partial \ln T}\right)_p\right). \tag{49}$$

### *§ 22. Das GIBBSsche Phasengesetz*

Die aus dem zweiten Hauptsatz folgende Beziehung (21.3), aus der wir die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung abgeleitet haben, läßt sich verallgemeinern. Liegt ein beliebiges Mehrphasensystem mit mehreren Bestandteilen im Gleichgewicht vor, so gilt für jeden einzelnen Bestandteil $i$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma = \cdots. \tag{1}$$

Wir fragen uns jetzt nach der Zahl der Bestimmungsgrößen, durch die der Zustand eines beliebigen Mehrphasensystems eindeutig charakterisiert ist. Zu diesen Bestimmungsgrößen[1]) gehören neben Druck und Temperatur die Molenbrüche aller $B$ Bestandteile $x_1, x_2, \ldots, x_3$ in jeder einzelnen Phase. Da jedoch noch jeweils die Beziehung $\Sigma x_i = 1$ gilt genügen $B - 1$ Molenbrüche, um jede einzelne Phase zu charakterisieren. Sind $P$ Phasen vorhanden, so bekommen wir $P \cdot (B - 1) + 2$ das ganze System charakterisierende Bestimmungsgrößen. Man nennt nun die willkürlich festsetzbaren Bestimmungsgrößen die „Frei-

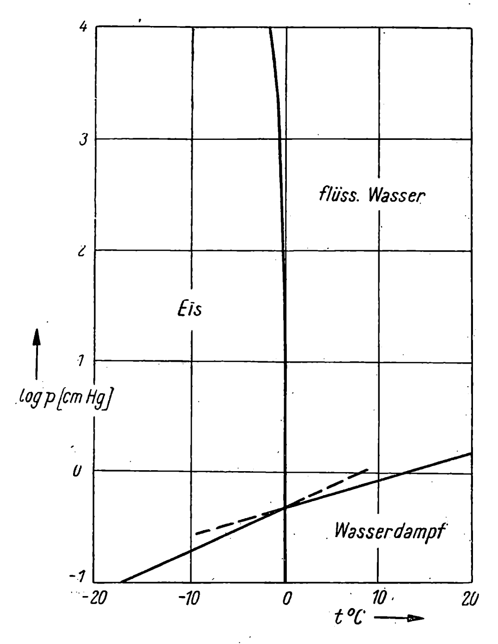



Abb. 57. Zustandsdiagramm des Wassers

heiten“ ($F$) des betreffenden Systems. Die $P \cdot (B - 1) + 2$ Bestimmungsgrößen sind nicht frei wählbar, da aus (22.1) für jeden einzelnen Bestandteil $i$ gilt

$$\begin{aligned} \mu_i^\alpha &= \mu_i^\beta , \\ \mu_i^\alpha &= \mu_i^\gamma , \\ \mu_i^\alpha &= \mu_i^\delta , \\ &\vdots \text{ usw. } \vdots \end{aligned} \tag{2}$$

[1]) Wir wollen hier von weiteren besonderen Zustandsgrößen wie Oberfläche und elektrischer Ladung absehen.

Für jeden Bestandteil gibt es also $P - 1$ und demnach für alle $B$ Bestandteile $B\,(P - 1)$ Bedingungsgleichungen. Daher müssen also von den oben erhaltenen $P\,(B - 1) + 2$ Bestimmungsgrößen noch $B\,(P - 1)$ abgezogen werden, um die Zahl der Freiheiten zu erhalten

$$F = P\,(B - 1) + 2 - B\,(P - 1), \tag{3}$$
$$F = B - P + 2.$$

Man nennt diese Beziehung das GIBBSsche Phasengesetz. Seine Bedeutung wollen wir an Hand einiger Beispiele erläutern.

## A. Systeme ohne chemische Reaktionen

Betrachten wir zuerst ein Einstoffsystem ($B = 1$), z.B. reines Wasser. Die Höchstzahl gleichzeitig existierender Phasen ist dann gleich 3. Da in diesem Fall $F = 0$ gilt, sind Druck und Temperatur nicht mehr frei wählbar. Im Zustandsdiagramm des Wassers (Abbildung 57) wird dieser Zustand durch einen Punkt, den sogenannten Tripelpunkt, dargestellt. Das Zweiphasengleichgewicht, also $P = 2$ wird durch eine Kurve angegeben (z.B. die Dampfdruckkurve). Hier ist $F = 1$, also ist der Druck festgelegt, wenn wir die Temperatur frei wählen und umgekehrt. Beschränken wir uns auf nur 1 Phase, so ist $F = 2$, und Druck und Temperatur sind in einem bestimmten Bereich beide frei wählbar, ein Zustand, der im $p$, $T$-Diagramm durch eine Fläche charakterisiert wird.

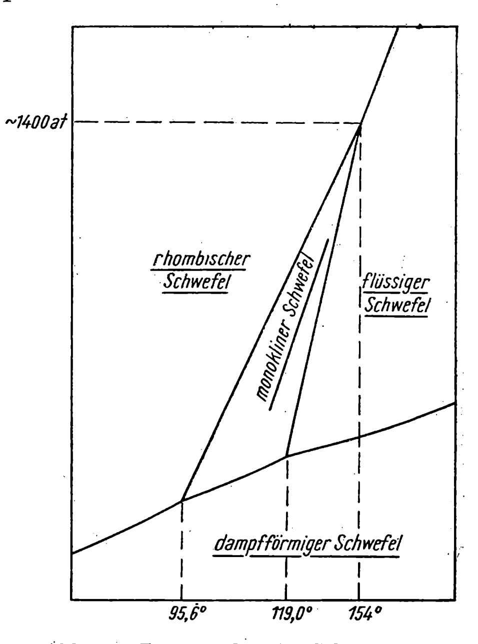



Abb. 58. Tripelpunkte des Schwefels

Für Wasser liegt der Tripelpunkt bei 4,581 mm Druck und 0,00748° C. Allerdings gibt es auch beim Wasser für die feste Phase (Eis) verschiedene Modifikationen und demzufolge auch noch andere Tripelpunkte, die jedoch alle bei sehr hohen Drücken liegen. Das bekannteste Beispiel für mehrere experimentell leicht zugängliche Tripelpunkte ist der Schwefel, der in der festen Phase als monoklin oder rhombisch vorliegen kann (siehe Abbildung 58).

Als Beispiel für ein Mehrkomponentensystem wählen wir das System Äther/Wasser, also $B = 2$, $P + F = 4$. Für $F = 0$ wird hier $P = 4$, d.h., in diesem System gibt es einen sogenannten Quadrupelpunkt. (Für die graphische Dar-

stellung muß hier ein räumliches Koordinatensystem dienen ($p$, $T$, $x_i$). Praktisch legt man eine Variable fest, d.h., eine Schnittebene dient als ebenes Zustandsdiagramm.) Bei $-3{,}83°$C und 158 mm Druck stehen hier im Gleichgewicht: eine feste Phase (praktisch reines Eis), eine Gasphase (Wasserdampf von etwa 3 mm Druck) und 2 flüssige Phasen (eine ätherische mit 0,98 Gew.-% $H_2O$ und eine wäßrige mit 12,75 Gew.-% Äther). Für $F = 1$ wird $P = 3$, also hat das System Eis, Dampf, flüssige Phase entweder bei der gewählten Temperatur einen bestimmten Gleichgewichtsdruck und bestimmte Zusammensetzung der Phasen oder bei einer gewählten Zusammensetzung feste Druck- und Temperaturwerte.

2 Freiheiten hat dieses System, wenn 2 Phasen koexistieren, z.B. zwei flüssige Phasen bei fester Temperatur. Hier sind Zusammensetzung und Druck in einem größeren Bereich frei wählbar.

## B. Systeme mit chemischen Reaktionen

Treten zwischen den Bestandteilen eines Systems chemische Umsetzungen auf, so kommen zu den $B\ (P-1)\ \mu$ Bestimmungsgleichungen bei der Ableitung des Phasengesetzes soviel neue hinzu, als (unabhängige) chemische Homogenreaktionen ($\Sigma \nu_i \mu_i = 0$) vorliegen. Demzufolge würde sich die Zahl der Freiheiten $F$ um die gleiche Zahl erniedrigen. Um die Abzählung des Gibbsschen Phasengesetzes für den Fall chemischer Umsetzungen weiterhin handhaben zu können, setzt man zweckmäßig (wie sich weiter unten ergibt) fest, von der Zahl der Bestandteile $B$ die Zahl der hinzukommenden Gleichgewichtsbedingungen abzuziehen. Zum Beispiel würde beim System $CaCO_3/CaO/CO_2$ die Gleichgewichtsbedingung

$$p_{CO_2} = K \tag{4}$$

hinzukommen. Verabredungsgemäß würde man also hier $B = 2$ zu setzen haben. Bei einfachen Assoziations- und Dissoziationsreaktionen würde, wie leicht einzusehen, diese Rechnung zu dem gleichen Ergebnis führen, wie wenn man die Assoziate bzw. Dissoziationsprodukte bei der $B$-Berechnung gar nicht mitzählt. Flüssiges Wasser liegt z.B. in assoziierter Form vor. Nehmen wir an, daß $n$ verschiedene Assoziate vorkommen (also $B = n$). Dann müßten verabredungsgemäß die sich hieraus ergebenden $n - 1$ Assoziationsgleichgewichte von $B$ abgezogen werden; also $B = n - (n - 1) = 1$.

Chemische Reaktionen können jedoch unter sich aus besonderen Bedingungen des Reaktionsablaufes ergebenden Voraussetzungen so verlaufen, daß in bestimmten Phasen Konzentrationsverhältnisse festgelegt werden. Zum Beispiel gilt bei der Verdampfung von $NH_4Cl$ für die Gasphase $p_{NH_3} = p_{HCl}$. Hier würden also bei Ableitung des Phasengesetzes die Zahl der Molenbruch-Bestimmungsgrößen $P\ (B - 1)$ um die Zahl dieser Konzentrationsbedingungen reduziert sein. Um auch hier wieder die formale Handhabung der Gibbsschen Phasenregel beibehalten zu können, verabredet man wiederum, diese Zahl von $B$ zu subtrahieren. Für das System $NH_4Cl/NH_3/HCl$ würde also hier $B = 1$ resultieren. Dies gilt aber nur dann, wenn das System aus reinem, festem

$NH_4Cl$ aufgebaut wird. Geht man von der Gasphase mit willkürlichem Konzentrationsverhältnis aus, so fällt natürlich die zusätzliche Konzentrationsbedingung $p_{NH_3} = p_{HCl}$ weg. Zusammenfassend kann man also für Systeme mit chemischen Reaktionen das Phasengesetz formal in gleicher Weise handhaben, wenn man für die $B$-Berechnung festsetzt

$$B = M - (\alpha + \beta), \tag{5}$$

$M$ = Zahl der Molekülarten,

$\alpha$ = Zahl der unabhängigen chemischen Gleichgewichte,

$\beta$ = Zahl zusätzlicher einschränkender Konzentrationsbedingungen.

Als Beispiel einer Ionenreaktion nehmen wir eine gesättigte wäßrige Lösung der Salze KCl, $KNO_3$, NaCl und $NaNO_3$ mit Bodenkörper. Bei der Berechnung von $B$ können wir neben dem Wasser von der Zahl der Ionen ausgehen, wenn wir die Elektroneutralitätsbedingung als einschränkend berücksichtigen. Sind $n$ Ionen in einer Phase vorhanden, können also nur $n - 1$ als Bestandteile gezählt werden. In unserem Beispiel ist also $B = 4$. Wenden wir hier das Phasengesetz an, so ergibt sich, wenn über $p$ und $T$ frei verfügbar sein soll, $P = 4$, d.h. also, daß neben der Lösungsphase im Bodenkörper nur 3 Phasen vorhanden sein können. Sind im Bodenkörper ursprünglich alle 4 Salze vorhanden gewesen, muß, um Gleichgewicht herzustellen, eine Salzphase völlig verschwinden.[1]) Im Gegensatz zu homogenen Reaktionen verlaufen also heterogene unter Umständen bis zum völligen Verschwinden eines Reaktionspartners aus der betreffenden festen oder flüssigen Phase.

## *§ 23. Das HENRYsche Gesetz und die Dampfdruckerniedrigung in Lösungen*

*Das HENRYsche Gesetz.* Wir betrachten eine Flüssigkeit, mit der ein Gas unter dem Druck $p$ im Gleichgewicht steht. Den Dampfdruck der Flüssigkeit und die Verdampfbarkeit der Flüssigkeit wollen wir nicht berücksichtigen. Im Gleichgewichtszustand muß wieder das chemische Potential des Gases in der Gasphase mit dem chemischen Potential $\mu_2$ des in der Flüssigkeit gelösten Gases übereinstimmen. Bei Verschiebung des Gleichgewichts ist dann

$$d\mu_2^g = d\mu_2^{fl}. \tag{1}$$

Es gilt wieder bei konstanter Temperatur

$$d\mu_2^g = v^g\, dp. \tag{2}$$

Für das in der Flüssigkeit gelöste Gas gilt

$$\mu_2^{fl} = {}^0\mu_2^{fl} + RT \ln x_2^{fl}, \tag{3}$$

[1]) Dabei haben wir von der Dampfphase abgesehen (also $p \neq p_0$ gewählt, wenn $p_0$ der Dampfdruck der Lösung ist). Ist $p = p_0$, so bleiben nur zwei feste Phasen übrig. Ist in der Dampfphase noch Luft erhalten, so resultiert $B = 5$, $P = 5$, und wir erhalten unabhängig vom Druck drei feste Phasen.

also auch

$$d\mu_2^{\mathrm{fl}} = {}^0v_2^{\mathrm{fl}}\, dp + R\,T\,d\ln x_2^{\mathrm{fl}}. \tag{4}$$

Auf Grund von (23.1) erhalten wir also

$$(v_g - {}^0v_2^{\mathrm{fl}})\, dp = R\,T\,d\ln x_2^{\mathrm{fl}}. \tag{5}$$

Meist können wir das partielle Grundmolvolumen des Gases in der Flüssigkeit gegenüber dem Molvolumen des Gases vernachlässigen

$$v_g\, dp_n = R\,T\,d\ln x_2^{\mathrm{fl}}. \tag{6}$$

Wegen

$$v^g = \frac{R\,T}{p} \tag{7}$$

ergibt sich

$$\frac{dp}{p} = d\ln p = d\ln x_2^{\mathrm{fl}}. \tag{8}$$

Wenn wir (23.8) integrieren,

$$\int_1^p d\ln p = \int_{x_2^{\mathrm{fl}}(p=1)}^{x_2^{\mathrm{fl}}(p)} d\ln x_2^{\mathrm{fl}}, \tag{9}$$

so erhalten wir

$$\ln p = \ln x_{2(p)}^{\mathrm{fl}} - \ln x_{2(p=1)}^{\mathrm{fl}} \tag{10}$$

oder, anders ausgedrückt,

$$x_{2(p)}^{\mathrm{fl}} = x_{2(p=1)}^{\mathrm{fl}} \cdot p \equiv A \cdot p. \tag{11}$$

Dies ist das HENRYsche Gesetz. Es besagt, daß der Molenbruch des gelösten Gases dem Gasdruck proportional ist, wobei der Proportionalitätsfaktor $A$ einfach gleich dem Molenbruch des gelösten Gases bei einem Gasdruck von einer Atmosphäre ist. $A$ nennt man den Löslichkeits- oder Absorptionskoeffizienten. In dem Maße wie bei höheren Gasdrücken das partielle molare Volumen des gelösten Gases zunimmt, hört die Gültigkeit der Gleichung (23.11) auf. Sie muß durch eine entsprechend kompliziertere Gleichung ersetzt werden. Das HENRYsche Gesetz gilt auch für die Löslichkeit der einzelnen Komponenten von Gasgemischen, wobei an die Stelle des Gesamtdruckes die jeweiligen Partialdrücke einzusetzen sind. Da der Löslichkeitskoeffizient für jedes Gas verschieden ist, bedeutet dies, daß die prozentuale Zusammensetzung des in der flüssigen Phase gelösten Gases von der Zusammensetzung der Gasphase abweicht. Zum Beispiel ist die Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser größer als die des Stickstoffs, so daß der relative Sauerstoffgehalt der in Wasser gelösten Luft größer ist als 20%. Auch das Kohlenoxyd ist in Wasser erheblich besser löslich als die übrigen Bestandteile der Luft. Dies ist für das pflanzliche und tierische Leben im Wasser von größter Bedeutung.

*Das RAOULTsche Gesetz.* Bei der Ableitung des HENRYschen Gesetzes wurde angenommen, daß das Lösungsmittel praktisch nicht verdampft und nur der gelöste Stoff in der flüssigen und der Gasphase vorkommt. Diese Annahme ist

dadurch gerechtfertigt, daß der Molenbruch des gelösten Stoffes in der Gasphase sehr groß, in der flüssigen Phase aber sehr klein ist. Betrachten wir umgekehrt den Fall, daß der gelöste Stoff (jetzt im allgemeinen ein fester Körper) praktisch nicht verdampft, so daß in der Gasphase nur der Dampf des Lösungsmittels enthalten ist. Der äußere Druck ist dann also gleich dem Dampfdruck des Lösungsmittels. Es gelten dann dieselben Überlegungen wie im vorhergehenden Beispiel. Wir gelangen zu einer der Gleichung (23.8) völlig analogen Beziehung

$$d \ln x_1 = d \ln p, \tag{12}$$

in welcher $x_1$ den Molenbruch des Lösungsmittels und $p$ dessen Dampfdruck bedeutet. Integrieren wir (23.12)

$$\int_{x_1=1}^{x_1} d \ln x_1 = \int_{p_0}^{p} d \ln p, \tag{13}$$

so entsprechen den Integrationsgrenzen $x_1 = 1$ (reines Lösungsmittel) und $x_1$ (Lösung) bei der Integration der linken Seite der Gleichung die Drücke $p_0$ (Dampfdruck des reinen Lösungsmittels) und $p$ (Dampfdruck der Lösung). Es ergibt sich also

$$\ln x_1 = \ln p - \ln p_0 = \ln \frac{p}{p_0}, \tag{14}$$

d.h., es ist

$$x_1 = \frac{p}{p_0}. \tag{15}$$

Da aber gilt

$$x_1 = 1 - x_2, \tag{16}$$

wenn wir mit $x_2$ den Molenbruch des gelösten Stoffes bezeichnen, so folgt

$$x_2 = 1 - \frac{p}{p_0} = \frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{\Delta p}{p_0}. \tag{17}$$

Dies ist das RAOULTsche Gesetz. Den Quotienten $\frac{\Delta p}{p_0}$ nennt man die relative Dampfdruckerniedrigung. Sie ist gleich dem Molenbruch des Gelösten.

Man kann sich das Zustandekommen des RAOULTschen Gesetzes anschaulich erklären, wenn man sich das molekulare Bild der Flüssigkeitsoberfläche verdeutlicht. Wenn die Flüssigkeit mit ihrem Dampf im Gleichgewicht steht, so treten in der Zeiteinheit ebenso viele Moleküle aus der Flüssigkeit in den Gasraum über wie umgekehrt aus dem Gasraum in die Flüssigkeit zurückkehren. Die Anzahl der Moleküle, welche aus der Gasphase in die Flüssigkeit eintreten, ist proportional der Anzahl der Zusammenstöße der Gasmoleküle mit der Phasengrenzfläche, d.h. proportional dem Gasdruck. Wenn eine Flüssigkeit verdampft, wird also die Höhe des Dampfdruckes davon abhängen, wie viele Moleküle in der Zeiteinheit bei der bestehenden Temperatur aus der Flüssig-

keitsoberfläche in die Gasphase austreten. Das Gleichgewicht wird sich nämlich dann einstellen, wenn der Gasdruck so weit gestiegen ist, daß dieselbe Anzahl von Molekülen in der Zeiteinheit wieder in die Flüssigkeit zurückkehrt. Betrachten wir nun die Oberfläche einer Lösung, in der der Molenbruch einer gelösten Substanz $x_2$ ist. Dann treten genau entsprechend dem Verhältnis von $x_2$ zu $x_1$ Moleküle des gelösten Stoffes an die Stelle der Lösungsmittelmoleküle, sofern wir annehmen, daß die gelösten Moleküle in der Oberfläche den gleichen Platz beanspruchen wie ein Lösungsmittelmolekül. Die Zahl der je Zeiteinheit verdampfenden Lösungsmittelmoleküle wird also proportional dem Molenbruch des Gelösten abnehmen und damit auch der Dampfdruck.

### *Siedepunktserhöhung*

Entsprechend der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung ist der Dampfdruck einer Flüssigkeit sehr stark von der Temperatur abhängig. Als Siedepunkt der Flüssigkeit bezeichnet man die Temperatur, bei welcher der Dampfdruck gleich dem Atmosphärendruck ist. Bei dieser Temperatur ändert nämlich der Verdampfungsvorgang seine Qualität. Während bei allen Temperaturen unterhalb des Siedepunktes die Verdampfung der Flüssigkeit nur von deren freien Oberflächen aus vor sich gehen kann, ist beim Siedepunkt auch die Verdampfung im Innern der Flüssigkeit möglich. Da nämlich der Dampfdruck dem äußeren Drucke gleich ist, ist der Druck in Dampfblasen, die innerhalb der Flüssigkeit entstehen, dem äußeren Drucke gleich, so daß die Dampfblase beständig ist und sich sogar durch den fortschreitenden Verdampfungsprozeß beliebig vergrößern kann. Dieses Auftreten von Dampfblasen im Innern der Flüssigkeit nennt man „sieden". Der Siedevorgang ist also auch vom Druck abhängig. Je höher der Druck, um so höher die Siedetemperatur.

Weil nach dem RAOULTschen Gesetz der Dampfdruck einer Lösung stets kleiner ist als der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels, erreicht der Dampfdruck einer Lösung den Atmosphärendruck erst bei einer höheren Temperatur als dem Siedepunkt des reinen Lösungsmittels. Lösungen haben also einen erhöhten Siedepunkt. In Abbildung 59 sind die beiden Dampfdruckkurven des reinen Lösungsmittels 1 und der Lösung 2 eingezeichnet. Bei genügend kleinen Temperatur- und Druckdifferenzen können wir, ohne einen ins Gewicht fallenden Fehler zu machen, die Fläche $ABCD$ als Parallelogramm ansehen. Dann ist also $AB = CD$. Diese beiden Strecken sind aber $\Delta p$, d.h. gleich der Dampfdruckerniedrigung der Lösung beim Siedepunkt des reinen Lösungsmittels. Danach siedet unter diesen vereinfachenden Annahmen die Lösung bei derjenigen Temperatur, bei welcher der Dampfdruck des Lösungsmittels $p = (760\,\text{mm Hg} + \Delta p)$ ist. Für die Abhängigkeit des Dampfdruckes einer Flüssigkeit von der Temperatur gilt die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung, die wir in der Form (21.13) anwenden wollen:

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{L_p}{RT^2} \tag{18}$$

oder

$$\frac{dp}{p} = \frac{L_p}{R\,T^2}\,d\,T\,. \tag{19}$$

Da die Dampfdruckerniedrigung $\Delta p$ und die Siedepunktserhöhung $\Delta T$ sehr klein sind, können wir näherungsweise auch schreiben

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{L_p}{R\,T_0^2}\,\Delta T\,.$$

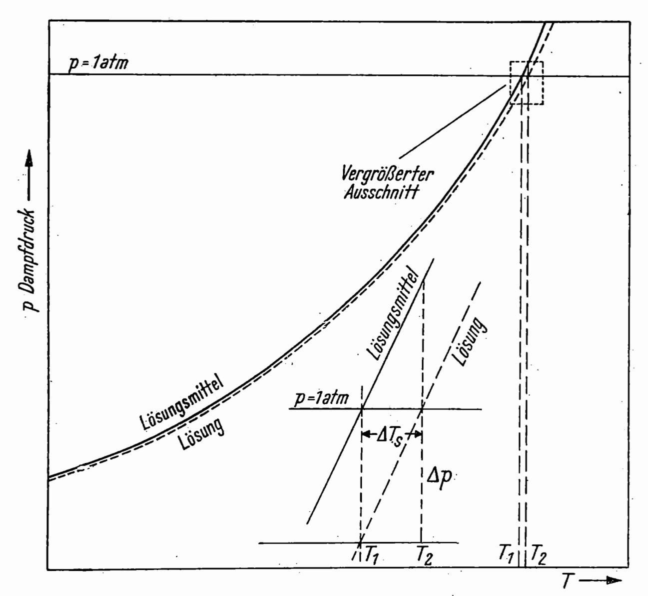



Abb. 59. Siedepunktserhöhung durch Dampfdruckerniedrigung

Nach dem RAOULTschen Gesetz ist aber

$$\frac{\Delta p}{p_0} = x_2\,, \tag{20}$$

so daß wir erhalten

$$x_2 = \frac{L_p}{R}\,\frac{\Delta T}{T_0^2} \tag{21}$$

oder

$$\frac{\Delta T}{T_0} = x_2\,\frac{R\,T_0}{L_p}\,. \tag{22}$$

Diese Beziehung wurde von VAN T'HOFF abgeleitet und besagt, daß die relative Siedepunktserhöhung proportional dem Molenbruch des gelösten Stoffes

ist. Der Proportionalitätsfaktor $RT_0/L_p$ ist für jedes Lösungsmittel eine individuelle Konstante. Die Natur des gelösten Stoffes ist für die Siedepunktserhöhung also ohne Bedeutung, allein entscheidend ist die *Zahl* der gelösten Moleküle. Wir können (23.22) noch weiter umformen. Für kleine Molenbrüche kann man den Molenbruch der Konzentration proportional setzen. Wir benutzen als Konzentrationsmaß die kg-Molarität, d.h. die Molzahl des gelösten Stoffes pro kg Lösungsmittel, also

$$x_2 \approx \frac{M_1}{1000} \cdot m_2, \tag{23}$$

worin bedeuten: $M_1$ das Molekulargewicht des Lösungsmittels und $m_2$ die Molarität der Lösung. Wir können also schreiben

$$\Delta T = m_2 \cdot \frac{M_1}{1000} \frac{RT_0^2}{L_p} = m_2 E_e. \tag{24}$$

$E_e$ nennt man die *molare* Siedepunktserhöhung, da für $m_2 = 1$ gilt:

$$\Delta T = E_e. \tag{25}$$

*Gefrierpunktserniedrigung*

Die Dampfdruckerniedrigung in Lösungen bewirkt nicht nur eine Siedepunktserhöhung, sondern auch eine Erniedrigung des Gefrierpunktes. Am Gefrierpunkt, d.h. am Schmelzpunkt, sind die Dampfdrücke von flüssiger und fester Phase gleich groß. Dies folgt einfach daraus, daß bei der Temperatur des Schmelzpunktes feste und flüssige Phase miteinander im Gleichgewicht stehen und das Mengenverhältnis zwischen fester und flüssiger Phase jeden beliebigen Wert annehmen kann. Wären bei dieser Temperatur die Dampfdrücke von flüssiger und fester Phase verschieden, so würde zwangsläufig die Phase mit höherem Dampfdruck durch isotherme Destillation in die Phase mit niedrigerem Dampfdruck übergehen. Die Dampfdruckkurven von fester und flüssiger Phase schneiden sich also im Gefrierpunkt. Stellt man sich beide Dampfdruckkurven über den Schnittpunkt verlängert vor, so liegt unterhalb des Schmelzpunktes der Dampfdruck der flüssigen Phase stets über dem Dampfdruck

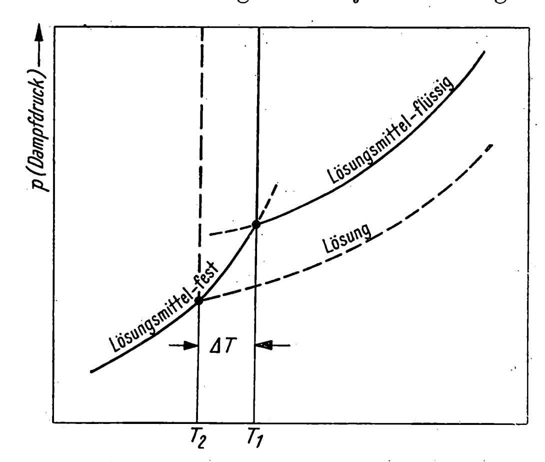



Abb. 60. Gefrierpunktserniedrigung durch Dampfdruckerniedrigung

der festen, während es oberhalb des Schmelzpunktes umgekehrt ist. Daraus ergibt sich, daß unterkühlte Schmelze und überhitzte feste Phase instabil sind. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß die Erniedrigung des Dampfdruckes der flüssigen Phase eine Erniedrigung des Schmelzpunktes bedeuten muß, wenn die feste Phase sich aus der Lösung rein ausscheidet, d.h. keine Mischkristalle mit dem gelösten Stoff bildet. Denn nur in diesem Falle bleibt die Dampfdruckkurve der festen Phase unbeeinflußt von der Anwesenheit des in der flüssigen Phase gelösten Stoffes (siehe Abbildung 60).

Für das Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase gilt wiederum: Das chemische Potential des Lösungsmittels muß in beiden Phasen gleich groß sein. Das chemische Potential des Lösungsmittels in der flüssigen Phase ist

$$\mu_1^{\mathrm{fl}} = {}^0\mu_1^{\mathrm{fl}} + R\,T \ln x_1^{\mathrm{fl}}. \tag{26}$$

Wiederum gilt

$$d\mu_1^{\mathrm{fl}} = d^0\mu_1^{\mathrm{fl}} + R\,T\,d \ln x_1^{\mathrm{fl}} = -\,s_1^{\mathrm{fl}}\,d\,T + v_1^{\mathrm{fl}}\,dp + R\,T\,d\ln x_1^{\mathrm{fl}}. \tag{27}$$

Für das chemische Potential des Lösungsmittels in der festen Phase gilt

$$d^0\mu_1^{\mathrm{fest}} = -\,s_1^{\mathrm{fest}}\,d\,T + v_1^{\mathrm{fest}}\,dp. \tag{28}$$

Da

$$\mu_1^{\mathrm{fest}} = {}^0\mu_1^{\mathrm{fest}} = \mu_1^{\mathrm{fl}}, \tag{29}$$

folgt

$$R\,T\,d\ln x_1^{\mathrm{fl}} = (s_1^{\mathrm{fl}} - s_1^{\mathrm{fest}})\,d\,T - (v_1^{\mathrm{fl}} - v_1^{\mathrm{fest}})\,dp. \tag{30}$$

Setzen wir

$$dp = 0, \tag{31}$$

das heißt, halten wir den Druck konstant und berücksichtigen

$$s_1^{\mathrm{fl}} - s_1^{\mathrm{fest}} = \frac{L_s}{T_s}, \tag{32}$$

worin zum Ausdruck gebracht wird, daß der Entropieunterschied zwischen fester und flüssiger Phase gleich dem Quotienten aus Schmelzwärme und Schmelztemperatur ist, so ergibt sich

$$\frac{d\ln x_1}{d\,T} = \frac{L_s}{R\,T_s^2}. \tag{33}$$

Integrieren wir (23.33) zwischen den Grenzen $x_1 = 1$ (reines Lösungsmittel) und $x_1$ (Lösung), denen die Temperaturen $T_s$ (Schmelzpunkt des reinen Lösungsmittels) und $T$ (Schmelzpunkt der Lösung) entsprechen, so erhalten wir

$$\ln x_1 = \frac{L_s}{R}\,\frac{T - T_s}{T\cdot T_s} \approx \frac{L_s}{R}\,\frac{\varDelta T}{T_s^2}. \tag{34}$$

Setzen wir wiederum

$$x_1 = 1 - x_2 \quad \text{und} \quad \ln(1 - x_2) \approx -x_2, \tag{35}$$

so erhalten wir

$$\frac{\Delta T}{T_s} = -x_2 \frac{R T_s}{L_s}, \tag{36}$$

eine Beziehung, die der für den Siedepunkt erhaltenen (23.27) völlig analog ist. An die Stelle der Verdampfungswärme und des Siedepunktes treten in (23.41) Schmelzwärme und Schmelzpunkt. Außerdem ist das Vorzeichen der Schmelzpunktsänderung negativ, wodurch nur zum Ausdruck gebracht wird, daß der Schmelzpunkt der Lösung niedriger ist als der Schmelzpunkt des reinen Lösungsmittels. Wir können wiederum bei kleinen Molenbrüchen auf kg-Molaritäten umrechnen und erhalten dann

$$|\Delta T| = m_2 \frac{M_1}{1000} \frac{R T_s^2}{L_s} \equiv m_2 \cdot E_s. \tag{37}$$

$E_s$ nennt man die molare Gefrierpunktserniedrigung. Die molare Gefrierpunktserniedrigung ist also um so größer, je größer das Molekulargewicht des Lösungsmittels ist und je kleiner die Schmelzwärme ist. Die molare Gefrierpunktserniedrigung beträgt bei Wasser, dessen Schmelzwärme sehr groß ist, 1,859°, bei Campher wegen des hohen Molekulargewichtes, der kleinen Schmelzwärme und des relativ hohen Schmelzpunktes jedoch 40° und bei 2,6-Dibromcamphan sogar 80,9°. Mit Hilfe dieser Stoffe als Lösungsmittel läßt sich also die Molarität selbst sehr verdünnter Lösungen durch Schmelzpunktsmessungen bestimmen. Auf diese Weise kann man das Molekulargewicht einer unbekannten Verbindung messen. Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Methode ist allerdings, daß sich keine Mischkristalle zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff ausscheiden.

In den folgenden Tabellen ist eine Übersicht über die molekularen Schmelzpunktserniedrigungen und Siedepunktserhöhungen der gebräuchlichsten Lösungsmittel gegeben. Die Tabelle enthält die Schmelzpunkte neben den empirischen und errechneten Konstanten. Als Beispiel sei die Errechnung der molekularen Gefrierpunktserniedrigung für Wasser nach der VAN T'HOFFschen Gleichung durchgeführt:

$$E_s = \frac{M_1}{1000} \cdot \frac{R T^2}{L_s} = \frac{18}{1000} \cdot \frac{1{,}99 \cdot 273^2}{1{,}437 \cdot 10^3} = 1{,}86. \tag{38}$$

Wir sehen, daß die errechneten Werte gut mit den experimentell gefundenen übereinstimmen. Die Molekulargewichtsbestimmung durch die Messung der Gefrierpunktserniedrigung läßt sich besser und bequemer durchführen als durch die Bestimmung der Siedepunktserhöhung; denn die molare Gefrierpunktserniedrigung und damit $\Delta T$ ist stets größer als die molare Siedepunktserhöhung. Zur Messung der Gefrierpunktserniedrigung sind zahlreiche Apparate entwickelt worden. Sie unterscheiden sich aber kaum im wesentlichen Aufbau. Deshalb wollen wir uns hier nur mit der bekanntesten, von BECKMANN entwickelten Apparatur befassen (Abbildung 61).

In dem starkwandigen Reagenzglas *LG* mit seitlichem Stutzen *St* befinden sich etwa 15 cm³ Lösung. In die Lösung tauchen der Rührer *R* und das BECKMANNthermometer *B*. Mittels eines Korkringes steckt das Glas *LG* in einem etwas weiteren Glas *I*. So entsteht ein Luftmantel, der eine zu schnelle Abkühlung der Lösung verhindert. Das Ganze hängt

| Lösungsmittel | Schmelzpunkt °C | Molekulare Gefrierpunktserniedrigung | |
|---|---|---|---|
| | | errechnet | gefunden |
| Wasser | 0 | 1,86 | 1,86 |
| Eisessig | 16,6 | 3,8 | 3,9 |
| Benzol | 5,5 | 5,07 | 5,1 |
| Urethan | 48,2 | 5,0 | 5,1 |
| P-Toluidin | 43,6 | 5,1 | 5,4 |
| Stearinsäure | 69 | 4,5 | 4,7 |
| Nitrobenzol | 5,8 | 6,9 | 6,9 |
| Naphthalin | 80,1 | 6,94 | 6,9 |
| Phenol | 41 | 7,81 | 7,3 |
| Campher | 179 | 40,7 | 39,6 |
| 2,6-Dibromcamphan | | 80,9 | 80,9 |

| Lösungsmittel | Siedepunkt °C | Molekulare Siedepunktserhöhung | |
|---|---|---|---|
| | | errechnet | gefunden |
| Wasser | 100 | 0,52 | 0,52 |
| Äthylalkohol | 78,3 | 2,20 | 2,16 |
| Aceton | 56,1 | 1,72 | 1,73 |
| Äther | 34,6 | 2,20 | 2,16 |
| Benzol | 80,2 | 2,64 | 2,64 |
| Chloroform | 61,2 | 3,77 | 3,8 |

in einem Kühlgefäß $K$. Die Temperatur der Kühlflüssigkeit soll etwa 5° unter dem Gefrierpunkt der Lösung liegen. Vor der eigentlichen Messung wird der genaue Schmelzpunkt des Lösungsmittels bestimmt und damit das BECKMANNthermometer geeicht. Nach dem Wiedererwärmen des Lösungsmittels wird durch den seitlichen Stutzen $St$ die abgewogene Substanz eingeführt und nach ihrer vollständigen Lösung die Apparatur wieder in das Kältegefäß gehängt. Unter stetem Rühren mit dem Rührer $R$ wird jetzt alle 30 Sekunden am BECKMANNthermometer die Temperatur abgelesen. Zur Auswertung trägt man die Temperatur als Funktion der Zeit auf. Selten läßt es sich vermeiden, daß die Lösung bis zu 0,3° unterkühlt wird. Nach einer mehr oder weniger großen Unterkühlung erfolgt spontane Kristallisation. Hierbei steigt die Temperatur durch das Freiwerden der Schmelzwärme sprunghaft wieder an, bis die Gleichgewichtstemperatur erreicht ist. Da jetzt bereits ein Teil des Lösungsmittels kristallisiert ist, finden wir ein zu großes $\Delta T$, denn die Konzentration ist ja ebenfalls sprunghaft gestiegen. Mittels einer Korrektur der Konzentration in erster Näherung lassen sich aber trotzdem gute Resultate erzielen.

Um die Unterkühlung $\delta$ festzustellen, wird der nach der Unterkühlung fast geradlinige Verlauf der Temperaturkurve auf den Zeitpunkt der tiefsten Temperatur extrapoliert. Die Differenz mit dem Temperaturminimum liefert den Wert für $\delta$.

Wenn $s$ die spezifische Wärme, $L_s$ die Schmelzwärme und $m_L$ die ursprüngliche Lösungsmittelmenge ist, dann hat sich annähernd $\frac{s(m_L \cdot \delta)}{L_s}$ Lösungsmittel kristallin abgeschieden, und es enthält nach der Unterkühlung die Lösung noch $m_L\left(1 - \frac{s\,\delta}{L_s}\right)$ Lösungsmittel.

Die korrigierte Gleichung lautet dann

$$M = \frac{E_s \cdot m \cdot 1000}{\Delta T m_L \left(1 - \frac{s\,\delta}{L_s}\right)} . \tag{39}$$

Als Beispiel wurde die Bestimmung des Molekulargewichts von Diphenyl gewählt. Als Lösungsmittel diente Benzol. Als Schmelzpunkt des Benzols wurden am BECKMANN-

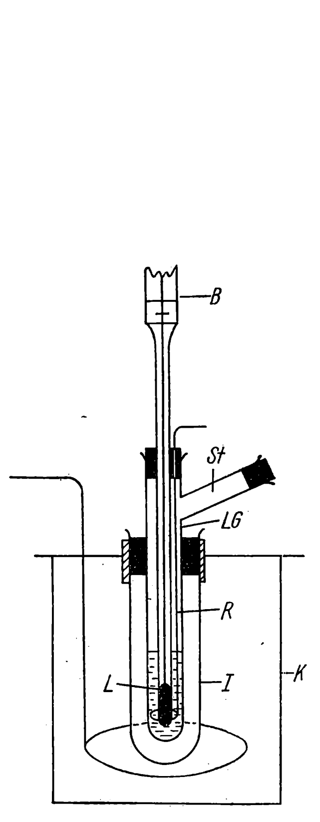



Abb. 61. Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes nach BECKMANN

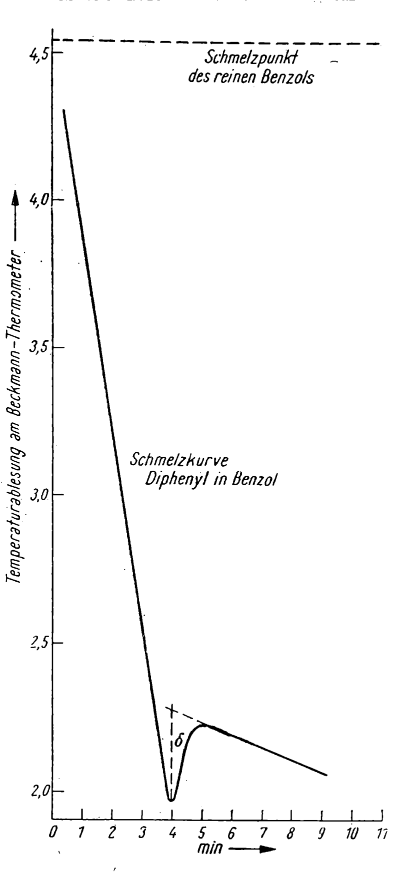



Abb. 62. Graphische Darstellung der Meßwerte von Tabelle S. 225

thermometer 4,541 Grad abgelesen; 4,541° entsprechen 277,9° K. Zur Molekulargewichtsbestimmung wurden 0,597 g Diphenyl in 10 cm³ Benzol gelöst.

In der folgenden Tabelle sind die Meßwerte angeführt (s. auch Abb. 62).

$\Delta T = 2{,}265$; $E_s = 5{,}13$; $m_L = 8{,}79$; $l_s = 29{,}9$; $\delta = 0{,}316$; $m = 0{,}597$; $s = 0{,}408$.

| $t$ (Min) | Grad (BECKMANNtherm.) |
|---|---|
| 0,5 | 4,255 |
| 1,0 | 3,869 |
| 1,5 | 3,585 |
| 2,0 | 3,208 |
| 2,5 | 2,858 |
| 3,0 | 2,492 |
| 3,5 | 2,225 |
| 4,0 | 1,960 |
| 4,5 | 2,150 |
| 5,0 | 2,225 |
| 5,5 | 2,208 |
| 6,0 | 2,192 |
| 6,5 | 2,170 |
| 7,0 | 2,150 |
| 7,5 | 2,120 |
| 8,0 | 2,102 |
| 8,5 | 2,082 |
| 9,0 | 2,064 |

Dann errechnen wir ein Molekulargewicht für Diphenyl

$$M = \frac{E_S \cdot m \cdot 1000}{\Delta T \cdot m_L \left(1 - \frac{s\,\delta}{l_s}\right)} = \frac{5{,}13 \cdot 0{,}597 \cdot 1000}{2{,}265 \cdot 8{,}79 \cdot \left(1 - \frac{0{,}408 \cdot 0{,}316}{29{,}9}\right)} = 154{,}2. \tag{40}$$

Neuerdings hat eine von JAHR[1]) ausgearbeitete Methode Bedeutung erlangt. Bereits LÖWENHERZ fand 1895, daß das Gesetz von VAN T'HOFF auch für inkongruent schmelzende Salzhydrate gilt. Er stellte fest, daß die Übergangstemperatur (38° C) von Glaubersalz in Natriumsulfatanhydrid ($Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O/Na_2SO_4$-Lösung) durch gelöste Fremdstoffe nach dem Gesetz von VAN T'HOFF erniedrigt wird. Die Umwandlungstemperatur wird, wenn es sich um Ionen handelt, nur von solchen erniedrigt, die nicht bereits im Lösungsmittelsatz enthalten sind. Setzt man NaCl als Fremdstoff zu, dann tragen nur die $Cl^-$-Ionen zur Depression bei; beim $MgSO_4$ nur die $Mg^{++}$-Ionen. Diese Methode hat vor allem ermöglicht, die Molekulargewichte der hochkondensierten anorganischen Verbindungen (hochkondensierte Phosphate, Wolframate usw.) zu bestimmen. Aus der Umwandlungswärme von $L_S = 57{,}0$ cal/g und der Gleichgewichtstemperatur errechnet sich eine molekulare Umwandlungserniedrigung

$$E_S = \frac{R\,T^2}{1000 \cdot L_S} = \frac{1{,}99 \cdot 305{,}6^2}{1000 \cdot 57{,}0} = 3{,}25°. \tag{41}$$

Dieser Wert stimmt gut mit dem bereits von LÖWENHERZ experimentell ermittelten von 3,26° überein.

Die experimentelle Anordnung unterscheidet sich nicht wesentlich von der BECKMANNschen. Nur ist es zweckmäßig, daß das kryoskopische Glas $LG$ in einem geschlossenen doppelwandigen Gefäß hängt. Durch das Gefäß strömt mittels eines Druck- und Saugthermostaten die Kühllösung. Sie soll 2° unter dem jeweiligen Umwandlungspunkt liegen. Zwi-

[1]) JAHR und KUBENS, Z. f. Elektrochemie 56, 64 (1952).

schen dem doppelwandigen Gefäß befindet sich dann ebenfalls ein Luftmantel, der einen gleichmäßigen Wärmetransport gewährleistet.

Zur Durchführung des Versuchs wird die genau abgewogene Glaubersalzmenge von etwa 40 g in das kryoskopische Reagenzglas *LG* getan und im Wasserbad bei 40° C geschmolzen. Es setzt sich hier ein feinkristalliner Niederschlag von $NaSO_4$-Anhydrid in einer darüberstehenden klaren Lösung ab. Dann wird der Fremdstoff hinzugegeben und das Glas in das doppelwandige Kühlgefäß gehängt. Es wird mit einem BECKMANNthermometer der Temperatur-Zeit-Verlauf bestimmt. Die 20 Minuten nach Aufhebung der Unterkühlung gemessene Temperatur soll gleich der Umwandlungstemperatur sein.

Folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse kryoskopischer Messungen an verschiedenen Substanzen nach JAHR und KUBENS. $n$ = Millimole des Fremdstoffes, $G$ = Glaubersalzmenge in Gramm, $M$ = Molgewicht des Fremdstoffes, $E$ = molare Erniedrigung aus den Meßwerten errechnet, $E_0$ = Grenzwert der molaren Erniedrigung, extrapoliert für $c = 0$:

| Substanz | $M$ | $n$ | $G$ | $T$ | $E$ | $E_0$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Harnstoff $CO(NH_2)_2$ | 60,06 | 3,939 | 42,93 | 0,292 | 3,18 | |
| | | 9,024 | 42,93 | 0,644 | 3,17 | 3,23 |
| | | 14,620 | 42,93 | 1,059 | 3,17 | |
| Natriumchlorid NaCl | 58,45 | 5,424 | 42,93 | 0,418 | 3,31 | |
| | | 10,720 | 42,93 | 0,829 | 3,32 | 3,29 |
| | | 15,640 | 42,93 | 1,215 | 3,34 | |
| Natriumdihydrogenphosphat | 120,00 | 4,455 | 43,21 | 0,340 | 3,30 | |
| $NaH_2PO_4$ | | 8,885 | 43,50 | 0,659 | 3,23 | 3,33 |
| | | 14,530 | 43,85 | 1,058 | 3,19 | |
| Natriumazetat $CH_3COONa$ | 82,04 | 5,552 | 39,89 | 0,423 | 3,04 | |
| | | 11,070 | 40,42 | 0,817 | 2,98 | 3,24 |
| | | 16,440 | 40,93 | 0,166 | 2,91 | |

Um Molekulargewichtsbestimmungen durch Siedepunktserhöhung machen zu können, wurden ebenfalls zahlreiche Apparate entwickelt. Wir beschränken uns hier auf die Beschreibung einer von BECKMANN entwickelten Apparatur, die sehr genaue Molgewichtsbestimmungen ermöglicht (Abb. 63). Die Erwärmung der Lösung erfolgt nicht direkt durch eine Flamme oder elektrische Heizung, sondern sekundär durch die freiwerdende Verdampfungswärme bei der Kondensation des Lösungsmitteldampfes in der Lösung. Im Siedegefäß *S* wird das reine Lösungsmittel zum Sieden gebracht. Der Dampf strömt über das Rohr *R* in das Lösungsmittelgefäß *LG*, wo sich ein Teil kondensiert und die freiwerdende Kondensationswärme die Lösung genau auf die Temperatur ihres Siedepunktes erhitzt. Der restliche Dampf strömt in den Rückflußkühler *K*, wo er vollständig verflüssigt wird. Das kondensierte Lösungsmittel kann wieder in das Lösungsgefäß zurückfließen oder durch die Durchbohrung *d* und den Überlauf *Ü* nach Drehen des Kühlers in das Siedegefäß *S* gelangen. Der Rücklauf ist durch Kühlerdrehung so einzustellen, daß im Lösungsgefäß *LG* die Lösungsmenge konstant bleibt. Es ist deshalb zweckmäßig, daß das Lösungsgefäß mit einer Millimeterteilung versehen ist. Um ein Rücksteigen der Lösung über das Rohr *R* zu verhindern, steckt im Tubus *H*, der zum Einfüllen des Lösungsmittels dient, das Sicherheitsrohr *r*.

## *§ 24. Der osmotische Druck und die Abhängigkeit des Dampfdrucks vom äußeren Druck*

Taucht man ein Gefäß, das mit einer Lösung gefüllt ist und dessen Boden aus einer semipermeablen Membran besteht, in reines Lösungsmittel ein, so beobachtet man die Erscheinung der Osmose. Wie in Abbildung 64 veranschaulicht ist, dringt solange Lösungsmittel durch die semipermeable Membran hindurch in die Lösung ein, bis eine genügende Druckdifferenz $P$ entstanden ist. Voraussetzung für die Osmose ist, daß die semipermeable Membran nur für die Moleküle des Lösungsmittels, nicht aber für die Moleküle des gelösten Stoffes durchlässig ist. Die Druckdifferenz kann, wie in Abbildung 64, durch Hochstei-

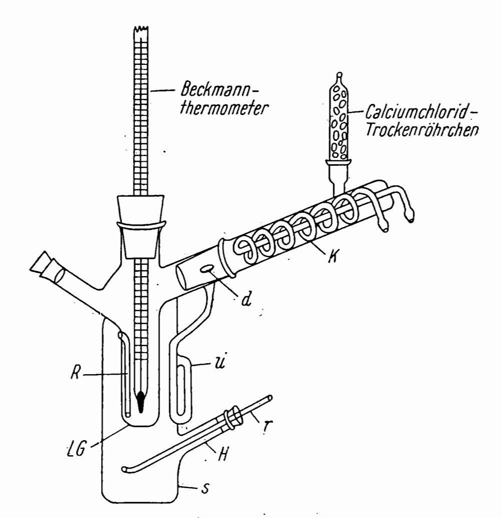


Abb. 63. Apparat zur Bestimmung des Siedepunktes nach Beckmann

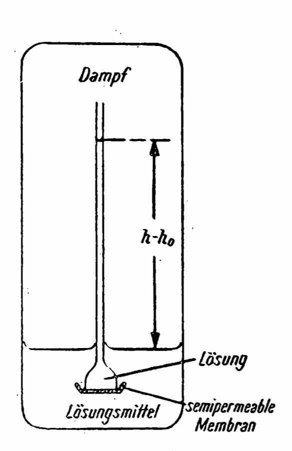


Abb. 64. Osmotischer Versuch

gen der Flüssigkeit der Lösung in einem Rohr hervorgerufen werden. Es ist aber auch möglich, einfach auf die in der „Osmosezelle" befindliche Flüssigkeit einen Druck auszuüben, durch den das Eindringen von Lösungsmittelmolekülen gerade verhindert wird. Im folgenden bringen wir zwei verschiedene Beweise für die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten osmotischer Vorgänge:

1. Nach Einstellung des osmotischen Druckes herrscht Gleichgewicht zwischen der Lösung und dem Lösungsmittel. Das heißt aber, daß die chemischen Potentiale des Lösungsmittels in der Lösung und im reinen Lösungsmittel einander gleich groß geworden sein müssen. Arbeiten wir bei einem Druck von einer Atmosphäre und 25° C, so gilt

$$ {}^0\mu_1' = \mu_1'', \tag{1}$$

wenn wir mit dem Exponenten ′ das reine Lösungsmittel und mit ″ die Lösung bezeichnen. Für das chemische Potential des Lösungsmittels gilt

$$\mu_1'' = {}^0\mu_1'' + RT \ln x_1'', \tag{2}$$

wenn wiederum $x_1''$ der Molenbruch des Lösungsmittels in der Lösung ist. Aus diesen beiden Gleichungen geht hervor, daß das Grundpotential des Lösungsmittels in der Lösung einen anderen Wert haben muß als im reinen Lösungsmittel. Dies trifft aber nur für die osmotischen Versuchsbedingungen zu, da ja bei dem Osmoseversuch Lösung und Lösungsmittel nicht unter gleichem Druck stehen. Die Verschiedenheit der beiden Grundpotentiale beruht also auf der Druckabhängigkeit des Grundpotentials. Aus Gleichung (24.1) und (24.2) erhalten wir die Beziehung

$${}^0\mu_1'' - {}^0\mu_1' = -RT \ln x_1''. \tag{3}$$

Die Druckabhängigkeit des Grundpotentials gewinnen wir aus der Beziehung

$$d\,{}^0\mu = v\,dp. \tag{4}$$

Integrieren wir in dem Bereich der Gleichung (24.3), so erhalten wir

$$\int_{{}^0\mu_1'}^{{}^0\mu_1''} d\,{}^0\mu_1 = \int_{p_0}^{p} v''\,dp = {}^0\mu_1'' - {}^0\mu_1'. \tag{5}$$

Also gilt

$$\int_{p_0}^{p} v''\,dp = -RT \ln x_1''. \tag{6}$$

Sehen wir von der Druckabhängigkeit von $v''$ ab, so ist

$$v''(p - p_0) = v''\Delta p = -RT \ln x_1''. \tag{7}$$

Setzen wir wiederum

$$\ln x_1 = \ln(1 - x_2) \approx -x_2 \quad \text{und} \quad \Delta p = P, \tag{8}$$

so erhalten wir

$$v''P = x_2'' \cdot RT. \tag{9}$$

Dies ist das osmotische Gesetz, welches besagt, daß das Produkt aus dem osmotischen Druck $P$ und dem partiellen Grundmolvolumen des Lösungsmittels (das bei verdünnten Lösungen näherungsweise gleich dem mittleren Molvolumen der Lösung $v_M$ gesetzt werden kann) gleich dem Molenbruch des Gelösten multipliziert mit $RT$ ist. Man erkennt die große Ähnlichkeit mit dem Gasgesetz

$$p \cdot V = nRT. \tag{10}$$

Wenn nämlich der gelöste Stoff bei der gleichen Temperatur als ideales Gas existieren würde und seine Moleküle im Gaszustand den gleichen Raum zur Verfügung hätten wie in der Lösung, so wäre der Gasdruck ebenso groß wie der osmotische Druck der Lösung.

2. Wir gehen wieder von einer Betrachtung der Abbildung 64 aus. Die osmotische Zelle mitsamt der Lösung befindet sich in einem vollkommen geschlossenen Gefäß, welches das reine Lösungsmittel enthält. Der Flüssigkeitsstand der Lösung in der osmotischen Zelle sei im Gleichgewicht um den Betrag $h - h_0$ höher als der Flüssigkeitsstand der Lösung. Nach dem RAOULTschen Gesetz ist der Dampfdruck über der Lösung kleiner als der Dampfdruck des Lösungsmittels. Bezeichnen wir mit $p_0$ und $p$ die beiden Dampfdrücke, so gilt nach dem RAOULTschen Gesetz

$$\frac{p}{p_0} = 1 - x_2. \tag{11}$$

Da in einem geschlossenen Gefäß zwei Flüssigkeitsoberflächen miteinander im Gleichgewicht stehen, an denen der Dampfdruck des Lösungsmittels verschieden groß ist, könnte man zu der Annahme gelangen, daß durch isotherme Destillation dauernd Lösungsmittel in die Lösung hineindestilliert. Denn der Dampfdruck der Lösung ist ja kleiner als der des reinen Lösungsmittels. Demnach könnte aber gar kein Gleichgewicht bestehen. Die Ursache dieses Fehlschlusses erkennen wir sofort, wenn wir berücksichtigen, daß der Dampfdruck des Lösungsmittels wie der Druck eines jeden Gases mit zunehmender Höhe entsprechend der barometrischen Höhenformel abnimmt. Offenbar muß der Druck des Lösungsmitteldampfes in der Höhe $h$ (Flüssigkeitsspiegel der Lösung) gerade so weit abgenommen haben, daß er ebenso groß geworden ist wie der Dampfdruck der Lösung. Diese Druckabnahme berechnet sich nach der barometrischen Höhenformel

$$\ln \frac{p}{p_0} = - \frac{M g (h - h_0)}{R T}. \tag{12}$$

Führen wir den Überdruck

$$P = (h - h_0)\, \varrho_{\text{Fl}} \cdot g \tag{13}$$

wieder als osmotischen Druck ein, so erhalten wir

$$\ln \frac{p}{p_0} = \ln (1 - x_2) \approx - x_2 = - \frac{M g P}{R T \varrho_{\text{Fl}} \cdot g}. \tag{14}$$

Mit

$$v_M = \frac{M}{\varrho_{\text{Fl}}} \tag{15}$$

ergibt sich

$$x_2 \cdot R T = v_M P \tag{16}$$

in Übereinstimmung mit (24.9).

Diese Überlegungen besagen übrigens, daß für die Durchführung des osmotischen Versuchs eine besondere semipermeable Membran am Boden des Gefäßes gar nicht erforderlich ist. Das Ansteigen des Flüssigkeitsspiegels der Lösung bis

zur Höhe $h$ wird auch durch isotherme Destillation herbeigeführt (Abbildung 65). Denn solange der Flüssigkeitsspiegel der Lösung nicht die erforderliche Höhe erreicht hat, ist ja in der Höhe dieses Flüssigkeitsspiegels der Druck des Lösungsmitteldampfes größer als der Dampfdruck der Lösung. Demnach kann man die Gasphase als hervorragende semipermeable Membran ansehen. Voraussetzung ist natürlich, daß die Moleküle des gelösten Stoffes nicht verdampfen, eine Annahme, die ja auch dem RAOULTschen Gesetz zugrunde liegt.

Tatsächlich hat man zur Bestimmung des osmotischen Druckes die isotherme Destillation durch die Gasphase an Stelle einer semipermeablen Membran methodisch angewendet. Hierbei wird von einer Gesetzmäßigkeit Gebrauch gemacht, die sich ohne weiteres aus unseren Darlegungen ergibt. Bekanntlich steigt in Kapillaren jede benetzende Flüssigkeit in die Höhe. Wenn eine Flüssigkeit in einer Kapillare bis zu einer bestimmten Gleichgewichtshöhe hochsteigt, so muß wiederum der Dampfdruck der Flüssigkeit in der Kapillare in der entsprechenden Höhe ebenso groß sein wie der Druck des Flüssigkeitsdampfes in dieser Höhe, wenn dieser Dampf von einer freien Flüssigkeitsoberfläche stammt, die entsprechend tiefer liegt. Für die Dampfdruckerniedrigung in Kapillaren gilt also exakt die Formel (24.12), wenn $h - h_0$ die Steighöhe in der Kapillare ist. Zur Durchführung einer Messung des osmotischen Druckes auf der Grundlage dieser Gesetzmäßigkeiten verfährt man nach Abbildung 68. 5. Auf das in den Kapillaren der Sinterplatte befindliche Wasser wird durch die hängende Hg-Säule der Zug $p$ ausübt. Dieser Zug ist gleich dem osmotischen Druck der Lösung, wenn keine isotherme Destillation zwischen der Lösung und der feuchten Sinterplatte vor sich geht. Dies wird durch mikroskopische Beobachtung der Bewegung des Hg-Meniskus erkannt.

Nach (24.9) ist der osmotische Druck dem Molenbruch der gelösten Teilchen proportional. Wegen $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ kann man an Stelle von (24.9) näherungsweise schreiben

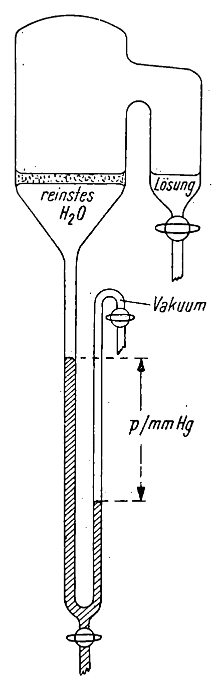
$$P = \frac{n_2}{v_M \cdot (n_1 + n_2)} \cdot RT. \tag{17}$$

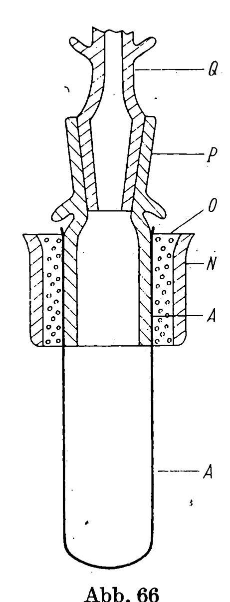
Für $v_M\ (n_1 + n_2)$ kann das Gesamtvolumen $V$ der *Lösung* gesetzt werden. Ferner gilt $n_2 = \frac{m}{M}$, worin $m$ die Masse des Gelösten und $M$ sein Molekulargewicht bedeuten. Damit wird aus (24.17)

$$P = \frac{m}{V} \cdot \frac{1}{M} \cdot RT = c \cdot \frac{1}{M} \cdot RT; \tag{18}$$

$c$ ist die Konzentration des Gelösten in Gramm pro Liter. In Gleichung (24.18) sind die Größen $P$, $c$ und $T$ meßbar, und $R$ ist die allgemeine Gaskonstante (wenn $P$ in Atmosphären gemessen wird, ist $R = 0{,}08206$ l atm/Grad · Mol). Mit Hilfe von (24.18) kann also durch Messung des osmotischen Druckes das Molekulargewicht einer Substanz bestimmt werden.

Für niedermolekulare Substanzen ist dieses Verfahren unzweckmäßig, weil es schwierig ist, für solche Stoffe semipermeable Membranen zu finden. Dagegen hat es für Makromoleküle eine erhebliche Bedeutung; denn die Molekulargewichtsbestimmungen aus der Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung sind bei solchen Substanzen wegen der Kleinheit der Effekte nicht oder nur sehr schwierig durchzuführen. Ein Zahlenbeispiel möge dies erläutern:



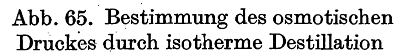



Abb. 65. Bestimmung des osmotischen Druckes durch isotherme Destillation

Abb. 66 Osmometer und Kollodiummembran

Angenommen, es soll die Gefrierpunktserniedrigung einer Substanz mit dem Molekulargewicht 10000 in 10%iger wäßriger Lösung bestimmt werden; seine Konzentration beträgt $\frac{10}{10000} = 10^{-3}$ Mol/100 cm oder $10^{-2}$ Mol/l. Die kryoskopische Konstante des Wassers beträgt 1,867° C/Mol, so daß

$$\Delta T = 1,867 \cdot 10^{-2} = 0,01867^\circ \tag{19}$$

wird. Um das Molekulargewicht also einigermaßen genau bestimmen zu können, müßte man Temperaturdifferenzen mindestens bis auf $1 \cdot 10^{-3\circ}$ genau messen. Das ist zwar prinzipiell möglich, aber umständlich. Für den osmotischen Druck ergibt sich dagegen ($t = 20$°C)

$$P = 10^{-2} \cdot 0,08206 \cdot 293,2 = 0,241 \text{ atm}. \tag{20}$$

Das entspricht einer Wassersäule von 233 cm Länge.

Für so große Moleküle läßt sich verhältnismäßig leicht eine semipermeable Membran herstellen. Nach Sörensen (Z. physiol. Chem. **106** [1918]) und Adair (Proc. Roy. Soc.

London A 108 627 [1925]) benutzt man eine Lösung von Kollodiumwolle (partiell nitriert Zellulose) in einem Gemisch aus gleichen Teilen Äther und Alkohol, in die man eine geeignete Glasform, z. B. ein Reagenzglas mit kleinem Durchmesser, eintaucht. Man läßt abtropfen und das Lösungsmittel fast bis zur Trockene verdampfen; danach kann man das Tauchen wiederholen, bis eine Membran von gewünschter Wandstärke gebildet worden ist. Man taucht sie, bevor sie gänzlich eingetrocknet ist, in destilliertes Wasser, worin sie anfängt zu quellen. Sie läßt sich dann mühelos von der Form abstreifen; das so entstandene säckchenförmige Gebilde wird auf einem Glasschliff befestigt (Abbildung 66), mit der Lösung des hochmolekularen Stoffes gefüllt und mit einer eingeschliffenen Kapillare verschlossen. Dieser kleine Apparat wird in ein Gefäß mit reinem Lösungsmittel so eingetaucht, daß die Kapillare herausragt. (Über moderne Osmometer s. H. STUART: Die Physik der Hochpolymeren Bd. II, 383 [1953], Springer-Verlag, Göttingen.)

Infolge des osmotischen Druckes beginnt der Meniskus in der Kapillare zu steigen oder zu fallen je nach seiner Anfangshöhe: War sie kleiner, als es dem osmotischen Druck entspricht, so steigt sie, anderenfalls fällt sie. Nach einiger Zeit – bei guten Membranen nach 30 bis 120 Minuten – bleibt der Meniskus stehen. Die um die Kapillarsteighöhe, welche man in einem gesonderten Versuch bestimmt, verminderte Steighöhe ist ein Maß für den osmotischen Druck

$$P = \varrho \cdot g \cdot h \text{ dyn/cm}^2, \tag{21}$$

$\varrho$ = Dichte der Lösung in der Kapillare in g/cm³,

$g$ = Erdbeschleunigung in cm/sec²,

$h$ = Steighöhe – Kapillarhöhe in cm,

oder

$$P = 1{,}0333 \cdot 10^{-3} \cdot \varrho \cdot h \text{ atm}. \tag{22}$$

Bei der Anwendung von Gleichung (24.9) hat man zu berücksichtigen, daß man es in den allermeisten Fällen nicht mit idealen Systemen zu tun hat. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, extrapoliert man die Größe $\frac{P}{c}$ auf die Konzentration Null. Gleichung (24.9) wird in ganz ähnlicher Weise erweitert wie die ideale Gasgleichung für reale Gase:

$$P = \frac{RT}{M} \cdot c + B \cdot c^2 + C \cdot c^3 + \cdots \tag{23}$$

oder

$$\frac{P}{c} = \frac{RT}{M} + B \cdot c + C \cdot c^2 + \cdots. \tag{24}$$

An Hand von (24.24) erkennt man sofort, daß

$$\lim_{c \to 0} \frac{P}{c} = \frac{RT}{M} \tag{25}$$

wird. $\frac{P}{c}$ heißt nach einem Vorschlag von KRATKY reduzierter osmotischer Druck. $\frac{RT}{M}$, $B, C \ldots$ nennt man den ersten, zweiten, dritten ... Virialkoeffizienten in Analogie zur Gleichung für reale Gase. Sie sind ein Maß für die Raumerfüllung der Makromoleküle und für die Wechselwirkungskräfte zwischen den gelösten und den lösenden Teilchen. Daß der Ordinatenabschnitt tatsächlich ein Maß für das Molekulargewicht ist, folgt daraus, daß man denselben Wert erhält, wenn man denselben Stoff in verschiedenen Lösungsmitteln

öst. In Abbildung 67 ist der reduzierte osmotische Druck für einen Polymethacrylsäureester vom Molekulargewicht $M = 128000$ in verschiedenen Lösungsmitteln gegen $c$ aufgetragen. Man sieht, daß z. B. für $m$-Xylol $B = 0$; $C = 0$ usw. gilt. In diesem Lösungsmittel verhält sich also das Gelöste annähernd ideal, dagegen hat man in Chloroform auch noch den dritten Virialkoeffizienten zu berücksichtigen, das ist ein Zeichen dafür, daß Chloroform ein besonders gutes Lösungsmittel für den Ester darstellt; bei den meisten übrigen Lösungsmitteln kann man in erster Näherung $C = 0$ setzen.

In der Tabelle sind die Molekulargewichte einiger Proteine, die man osmotisch und mit Hilfe der Ultrazentrifuge bestimmt hat, aufgeführt (nach COHN und EDSALL, Proteins, Aminoacides and Peptids, New York 1943). Man sieht, daß beide Bestimmungsmethoden befriedigend übereinstimmen.

| | Osmotisch | Ultrazentrifuge |
|---|---|---|
| Ovalbumin | 40000–46000 | 44000 |
| Pepsin | 36000 | 35000 |
| Zein | 39000 | 40000 |
| Hämoglobin | 67000 | 68000 |
| Serumalbumin | 73000 | 70000 |
| Serumglobulin | 174000 | 167000 |
| $l$-Myosin | 840000 | 858000 |

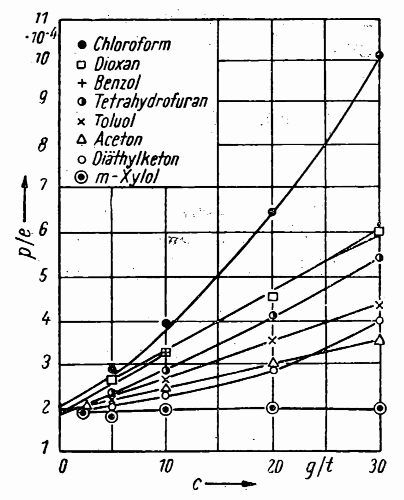



Abb. 67. Reduzierter osmotischer Druck ($M = 128000$) in Abhängigkeit von $c$ in verschiedenen Lösungsmitteln

Oft wird die Meinung vertreten, der osmotische Druck sei ein Druck, der von den Molekülen des gelösten Stoffes ausgeübt wird. Dies ist aber ein Irrtum. In einer einmolaren Lösung beträgt der osmotische Druck 22,4 Atmosphären, und niemand denkt daran, anzunehmen, daß ein derartig hoher Druck von dem gelösten Stoff auf die Gefäßwände ausgeübt werde. Wie aus unserer Ableitung 1 hervorgeht, ist der osmotische Druck vielmehr derjenige äußere Druck, der auf die Lösung wirken muß, damit sie mit dem nur unter seinem eigenen Dampfdruck stehenden Lösungsmittel im Gleichgewicht ist. Die eigentliche Grundlage unserer Überlegungen war ja, daß das chemische Potential des Lösungsmittels nicht nur vom Molenbruch des Lösungsmittels, sondern auch vom Druck abhängt. Dies heißt aber nichts anderes, als daß der Dampfdruck einer reinen Flüssigkeit gleichfalls vom äußeren Druck abhängen muß. Auch bei der Methode der Bestimmung des osmotischen Druckes durch isotherme Destillation wird im Grunde nichts anderes ausgenutzt als die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials des reinen Lösungsmittels. In diesem Falle wird der Dampfdruck des Lösungsmittels durch einen negativen Druck erniedrigt, bis der Dampfdruck des Lösungsmittels dem Dampfdruck der Lösung gleich

ist, während bei der normalen Methode zur Bestimmung des osmotischen Druckes der Dampfdruck der Lösung durch Anwendung eines äußeren Druckes soweit erhöht wird, bis er mit dem Dampfdruck des reinen Lösungsmittels übereinstimmt. Betrachten wir das osmotische Experiment, so ist der Druck in der Lösung nur in der Höhe des Flüssigkeitsspiegels des Lösungsmittels gleich dem osmotischen Druck. Wenn man von der Kompressibilität der Lösung absieht, nimmt dieser hydrostatische Druck nach oben linear ab und erreicht an der Flüssigkeitsoberfläche der Lösung den Wert Null.

Wir betrachten folgenden Fall: Eine Flüssigkeit steht mit ihrem Dampf im Gleichgewicht. Durch besondere Bedingungen ist aber dafür gesorgt, daß allein auf die Flüssigkeit ein beliebiger Druck ausgeübt werden kann. Wenn Gleichgewicht besteht, muß gelten:

$$\mu^{\text{fl}} = \mu^{g}; \quad d\mu^{\text{fl}} = d\mu^{g}. \tag{26}$$

Wiederum gilt

$$d\mu^{\text{fl}} = -s^{\text{fl}}\,dT + v^{\text{fl}}\,dp^{\text{fl}}, \quad d\mu^{g} = -s^{g}\,dT + v^{g}\,dp^{g}. \tag{27}$$

Hierbei sei nochmals darauf hingewiesen, daß $p^{\text{fl}}$ nicht gleich $p^{g}$ ist. $p^{g}$ ist der sich im Gleichgewicht einstellende Dampfdruck der Flüssigkeit, dessen Abhängigkeit vom $p^{\text{fl}}$ festgestellt werden soll. Da

$$s^{g} - s^{\text{fl}} = \frac{L_p}{T}, \tag{28}$$

folgt

$$v^{g}\,dp^{g} - v^{\text{fl}}\,dp^{\text{fl}} = \frac{L_p}{T}\,dT. \tag{29}$$

Diese Gleichung ist eine verallgemeinerte CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung und zeigt, daß auch bei Verschiedenheit von $p^{g}$ und $p^{\text{fl}}$ die allgemeine Beziehung (21.12) gilt. Wenden wir das Gasgesetz an, so erhalten wir

$$RT\,\frac{dp^{g}}{p^{g}} - v^{\text{fl}}\,dp^{\text{fl}} = \frac{L_p}{T}\,dT, \quad RT\,d\ln p^{g} - v^{\text{fl}}\,dp^{\text{fl}} = \frac{L_p}{T}\,dT. \tag{30}$$

Bei konstanter Temperatur ergibt sich also

$$d\ln p^{g} = \frac{1}{RT}\,v^{\text{fl}}\,dp^{\text{fl}}. \tag{31}$$

Führen wir zur Vereinfachung folgende Bezeichnungen ein: $p^{0}$ = Dampfdruck der Flüssigkeit unter dem Druck $p_0$ (gewöhnlicher Dampfdruck); $p$ = Dampfdruck der Flüssigkeit, wenn die Flüssigkeit unter dem zusätzlichen äußeren Druck $P$ steht. Die Gleichung (24.31) läßt sich dann wie folgt integrieren:

$$\int_{p^{0}}^{p} d\ln p = \frac{v^{\text{fl}}}{RT}\int_{p_0}^{p_0+P} dp. \tag{32}$$

Dies ergibt

$$\ln \frac{p}{p^0} = \frac{v^{\text{fl}}}{RT} P, \tag{33}$$

eine Gleichung, die ohne weiteres auch aus Gleichung (24.14) herausgelesen werden kann. Für die Druck- und Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes erhalten wir aus (24.30) die allgemeine Beziehung

$$d \ln p = \frac{L_p}{RT^2} dT + \frac{v^{\text{fl}}}{RT} dP. \tag{34}$$

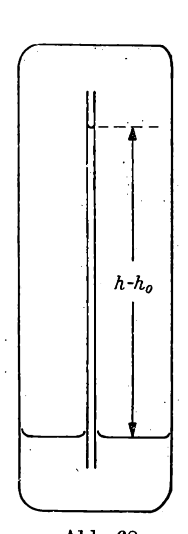



Abb. 68
Dampfdruck in Kapillaren

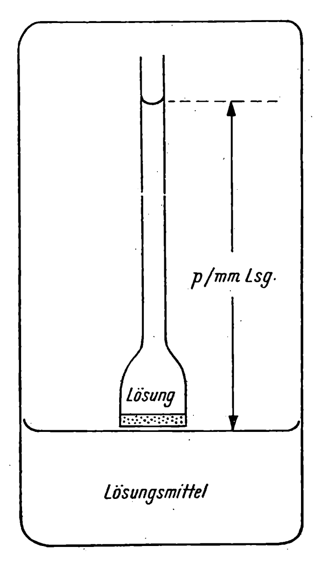



Abb. 69. Osmotischer Versuch mit nichtbenetzender Filterplatte

Bei der Methode zur Bestimmung des osmotischen Druckes durch isotherme Destillation haben wir eine Möglichkeit kennengelernt, auf die Flüssigkeit einen negativen Druck auszuüben, ohne daß dieser Druck auf den Dampf der Flüssigkeit wirkt. Hierdurch wird der Dampfdruck $p$ gegenüber $p^0$ erniedrigt. Es kommt aber auch vor, daß ein positiver Druck auf die flüssige Phase ausgeübt wird, der größer ist als der Gesamtdruck in der mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht stehenden Gasphase.

Beide Möglichkeiten können wir bei Kapillaren beobachten, die in eine Flüssigkeit eintauchen (siehe Abbildung 68). Wird die Kapillarenwand von der Flüssigkeit benetzt, so wird die Flüssigkeit in der Kapillare in die Höhe gesaugt. Die Flüssigkeit am Meniskus in der Kapillare steht dann unter dem Zug – dem negativen Druck – der hängenden Flüssigkeitssäule. Wird die Kapillarenwand

von der Flüssigkeit nicht benetzt, so tritt Kapillardepression auf, die Flüssigkeit steht in der Kapillare tiefer als außen. Die Flüssigkeit am Meniskus in der Kapillare steht also unter einem zusätzlichen Druck, nämlich dem hydrostatischen Druck der äußeren Flüssigkeit in dieser Tiefe. In beiden Fällen tritt eine Änderung des Dampfdruckes ein, die sich gemäß (33) berechnen läßt. Der gleiche Wert für den Dampfdruck wird auch erhalten, wenn man die barometrische Höhenformel anwendet; denn der Dampfdruck der Flüssigkeit am Meniskus in der Kapillare muß immer ebenso groß sein wie der Druck des mit der freien Flüssigkeitsoberfläche im Gleichgewicht stehenden Dampfes in der gleichen Höhe.

Wie aus Abbildung 69 ersichtlich, kann man den osmotischen Versuch im Prinzip auch mit Hilfe einer Sinterplatte durchführen, die von der Lösung nicht benetzt wird. Wenn der osmotische Druck auf die Flüssigkeit in der Sinterplatte einwirkt und die Kapillaren so eng sind, daß infolge der Kapillardepression (siehe § 28) die Flüssigkeit nicht durch die Platte hindurchtreten kann – wohl aber der Dampf –, wird der Dampfdruck des Lösungsmittels in der Lösung so weit erhöht, daß Gleichheit mit dem Dampfdruck der freien Flüssigkeitsoberfläche erreicht wird.

Mit Hilfe von (33) kann man prinzipiell auch die Dampfdruckerhöhung berechnen, die durch den auf eine Flüssigkeit wirkenden äußeren Druck eines Gases ausgeübt wird, sofern nicht durch die Löslichkeit des „Fremdgases" das chemische Potential des Lösungsmittels zusätzlich beeinflußt wird.

Einen anderen Fall der Anwendung von (33) werden wir in § 28 kennenlernen (Dampfdruck kleiner Tröpfchen).

### *§ 25. Dampfdrücke und Siedepunkte vollständig mischbarer Flüssigkeiten. Ideale Mischungen*

Wir betrachten eine Mischung von zwei Flüssigkeiten, die mit ihrem Dampf im Gleichgewicht steht. Sowohl die flüssige Phase wie auch die Gasphase bestehen also aus einer Mischung von zwei verschiedenen Komponenten, z. B. Alkohol und Wasser. Wie die Erfahrung lehrt, ist die prozentuale Zusammensetzung der Flüssigkeit und des Dampfes fast immer verschieden. Von ganz bestimmten ausgezeichneten Mischungsverhältnissen abgesehen, sind stets die Molenbrüche beider Substanzen in der flüssigen und in der Gasphase verschieden. Trotzdem muß im Gleichgewichtszustand für jede der Komponenten gelten, daß deren chemisches Potential in der flüssigen und in der Gasphase gleich groß ist:

$$\mu_1^g = \mu_1^{\text{fl}}; \quad \mu_2^g = \mu_2^{\text{fl}}. \tag{1}$$

Für jedes der chemischen Potentiale gilt allgemein

$$\mu_i^g = {}^0\mu_i^g + RT \ln x_i^g, \quad \mu_i^{\text{fl}} = {}^0\mu_i^{\text{fl}} + RT \ln x_i^{\text{fl}}. \tag{2}$$

Hieraus folgt also

$$RT \ln \frac{x_i^g}{x_i^{\text{fl}}} = -({}^0\mu_i^g - {}^0\mu_i^{\text{fl}}) \tag{3}$$

oder

$$\left.\begin{aligned} \ln \frac{x_i^g}{x_i^{\text{fl}}} &= - \frac{{}^0\mu_i^g - {}^0\mu_i^{\text{fl}}}{RT} \equiv \ln C_i, \\ \frac{x_1^g}{x_1^{\text{fl}}} &= C_1; \quad \frac{x_2^g}{x_2^{\text{fl}}} = C_2. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Diese Gleichungen besagen, daß für jede Komponente das Verhältnis zwischen ihren Molenbrüchen in der gasförmigen und in der flüssigen Phase eine konstante Größe ist, unabhängig von der jeweiligen Größe des Molenbruchs. Die Konstante hängt von Druck und Temperatur ab. Bei kondensierten Phasen ist die Abhängigkeit vom Druck vernachlässigbar klein. (Wählt man statt der Gasphase eine zweite Flüssigkeit, die mit der ersten nicht mischbar ist, so stellen die Gln. (25.4) den NERNSTschen Verteilungssatz dar.) Berücksichtigen wir im vorliegenden Fall die Druckabhängigkeit des Grundpotentials und differenzieren (25.2) bei konstanter Temperatur, so erhalten wir

$$d\mu_1^g = d\,{}^0\mu_1^g + RT\,d\ln x_1^g, \quad d\mu_1^{\text{fl}} = d\,{}^0\mu_1^{\text{fl}} + RT\,d\ln x_1^{\text{fl}}. \tag{5}$$

Wegen

$$d\mu_1^g = d\mu_1^{\text{fl}} \tag{6}$$

und

$$d\,{}^0\mu_1 = {}^0v_1\,dp \quad (T = \text{const}) \tag{7}$$

folgt

$${}^0v_1^g\,dp + RT\,d\ln x_1^g = {}^0v_1^{\text{fl}}\,dp + RT\,d\ln x_1^{\text{fl}}, \tag{8}$$

woraus sich ergibt:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\ln \frac{x_1^g}{x_1^{\text{fl}}}}{dp} &= - \frac{{}^0v_1^g - {}^0v_1^{\text{fl}}}{RT} \\ \text{und analog} \qquad & \\ \frac{d\ln \frac{x_2^g}{x_2^{\text{fl}}}}{dp} &= - \frac{{}^0v_2^g - {}^0v_2^{\text{fl}}}{RT}. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

In den Gleichungen (25.9) sind also die ${}^0v$ die Molvolumina der reinen Komponenten.

Diese Gleichungen integrieren wir unter folgenden vereinfachenden Bedingungen:

1. Der Dampfdruck soll klein, die Temperatur also niedrig und das Volumen des Dampfes groß sein. Wir können dann die Gültigkeit des allgemeinen Gasgesetzes in der Gasphase voraussetzen.

2. Das Molvolumen der flüssigen Phase wird gegenüber dem Molvolumen der Gasphase vernachlässigt. Wir setzen also

$${}^0v_1^{\text{fl}} \approx 0 \tag{10}$$

und erhalten

$$ {}^0v_1^g = \frac{RT}{p_1}; \quad {}^0v_2^g = \frac{RT}{p_2}, \tag{11} $$

wenn $p_1$ und $p_2$ die Partialdrücke der Komponenten in der Gasphase sind. Damit finden wir

$$ \int_1^{x_1^{fl}} d \ln x_1^g/x_1^{fl} = -\int_{p_{01}}^{p} \frac{d\,p_1}{p_1} = -\int_{p_{01}}^{p} d \ln p_1 . \tag{12} $$

Da in dem Falle $x_1^{fl} = 1$, d.h. für die reinen Komponente auch gilt $x_1^g = 1$, erhalten wir

$$ \ln x_1^g/x_1^{fl} = \ln \frac{p_{01}}{p} \tag{13} $$

oder auch

$$ \frac{x_1^g}{x_1^{fl}} = \frac{p_{01}}{p}; \quad \frac{x_2^g}{x_2^{fl}} = \frac{p_{02}}{p}. \tag{14} $$

Da allgemein gilt

$$ x_1^g = \frac{p_1}{p} \quad \text{und} \quad x_2^g = \frac{p_2}{p}, \tag{15} $$

erhalten wir

$$ p_1 = x_1^{fl} \cdot p_{01}; \quad p_2 = x_2^{fl} \cdot p_{02}. \tag{16} $$

Diese Beziehung stellt nichts anderes als das Raoultsche Gesetz dar. Demnach ist der Dampfdruck jeder Komponente dem Molenbruch der Komponente in der flüssigen Phase proportional. Für den Dampfdruck der Mischung und ihrer Komponenten gelten also unter den von uns vorausgesetzten vereinfachten Bedingungen die in Abbildung 70 graphisch dargestellten Zusammenhänge. Tatsächlich sind in manchen Fällen diese Bedingungen weitgehend erfüllt. Zum Beispiel für eine Mischung von Äthylenbromid und Propylenbromid. Die wirklichen Dampfdruckkurven weichen nur wenig von den auf Grund von (25.16) berechneten ab. Besonders exakt gilt das Raoultsche Gesetz für den Dampfdruck einer Komponente, wenn der Molenbruch der anderen Komponente klein ist. Daß auch der Gesamtdruck $p$ auf Grund von (25.16) eine lineare Funktion des Molenbruches in der flüssigen Phase ist, ergibt folgende einfache Rechnung

$$ \left. \begin{aligned} p &= p_1 + p_2 = x_1^{fl} p_{01} + x_2^{fl} p_{02}, \\ p &= x_1^{fl}\, p_{01} + (1 - x_1^{fl})\, p_{02}, \\ p &= p_{02} + x_1^{fl}\,(p_{01} - p_{02}). \end{aligned} \right\} \tag{17} $$

Hingegen ist der Gesamtdruck keine lineare Funktion des Molenbruches in der Gasphase. Durch eine einfache Rechnung erhalten wir hierfür die Beziehung

$$p = \frac{p_{02}}{1 - \left(1 - \dfrac{p_{02}}{p_{01}}\right) x_1^g}. \tag{18}$$

Die Abhängigkeit des Gesamtdruckes von dem Molenbruch in der Gasphase ist in Abbildung 70 punktiert eingezeichnet. Hieraus geht hervor, daß der Dampf stets anders zusammengesetzt ist als die Flüssigkeit, wenn $p_{01}$ und $p_{02}$ verschieden sind.

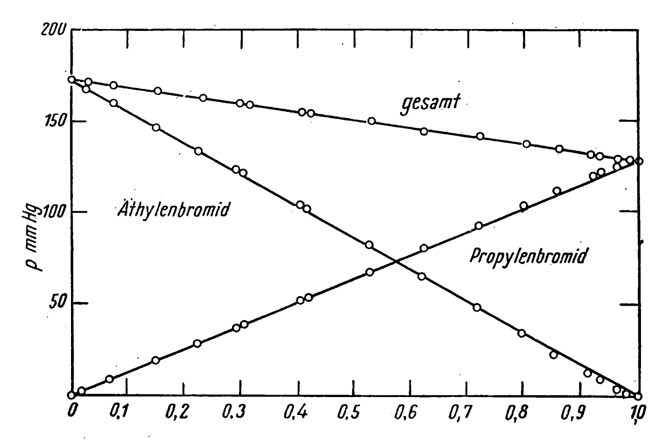



Abb. 70. Dampfdrücke idealer binärer Mischungen (Äthylenbromid und Propylenbromid)

Bisher haben wir die Abhängigkeit des Dampfdruckes von Mischungen vom Molenbruch der Komponenten bei *konstanter Temperatur* kennengelernt. Wir wollen jetzt diese Systeme unter konstantem Druck betrachten. Wenn wir festsetzen, daß der Druck ausschließlich durch den Dampf der Flüssigkeit ausgeübt wird, so wird die Temperatur der Mischung von deren Zusammensetzung abhängig. Wir fragen also nach der Abhängigkeit der Temperatur, bei welcher der Dampfdruck der Mischung einen bestimmten Wert erreicht, von der Zusammensetzung der flüssigen Mischung. Setzen wir den Druck gleich 1 Atmosphäre, so handelt es sich einfach um die Abhängigkeit des normalen Siedepunktes von der Zusammensetzung der flüssigen Mischung. Im Gleichgewichtszustand gilt wiederum

$$\mu_1^g = \mu_1^{fl}; \quad \mu_2^g = \mu_2^{fl}, \tag{19}$$

wegen

$$\mu_1^g = {}^0\mu_1^g + RT \ln x_1^g \quad \text{und} \quad \mu_1^{fl} = {}^0\mu_1^{fl} + RT \ln x_1^{fl} \tag{20}$$

und

$${}^0\mu_1 = {}^0h_1 - T\,{}^0s_1 \tag{21}$$

erhalten wir aus (25.19)

$$\ln \frac{x_1^{\mathrm{fl}}}{x_1^g} = \frac{{}^0h_1^g - {}^0h_1^{\mathrm{fl}}}{RT} - \frac{{}^0s_1^g - {}^0s_1^{\mathrm{fl}}}{R}. \tag{22}$$

Die Enthalpiedifferenz ist gleich der Verdampfungswärme $L_{p_1}$ der Komponente 1, und die Entropiedifferenz eliminieren wir, indem wir (25.22) für die reinen Komponenten (bei ihrer Siedetemperatur $T_{01}$) hinschreiben. Sehen wir von der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme ab, so erhalten wir schließlich

$$\ln \frac{x_1^{\mathrm{fl}}}{x_1^g} = \frac{L_{p_1}}{R} \, \frac{T_{01} - T}{T_{01} \cdot T}, \tag{23}$$

worin $T$ die Siedetemperatur der Mischung, $T_{01}$ der Siedepunkt der reinen Komponente 1 ist. (25.23) ist eine Gleichung, die für jeden Wert von $T$ nur das Verhältnis zwischen $x_1^{\mathrm{fl}}$ und $x_1^g$ festlegt. Da aber (25.23) auch für die zweite Komponente gilt und für die Molenbrüche gilt

$$x_1^{\mathrm{fl}} + x_2^{\mathrm{fl}} = 1, \quad x_1^g + x_2^g = 1, \tag{24}$$

ergibt sich als zweite Gleichung für $x_1$

$$\ln \frac{(1 - x_1^{\mathrm{fl}})}{(1 - x_1^g)} = \frac{L_{p2}}{R} \left(\frac{T_{02} - T}{T \cdot T_{02}}\right), \tag{25}$$

wodurch auch die absoluten Beträge der beiden $x_1$-Werte berechnet werden können. Auf diese Weise sind also die Wertepaare $x_1^{\mathrm{fl}}$, $x_1^g$ und damit auch die Wertepaare $x_2^{\mathrm{fl}}$, $x_2^g$ für jede Temperatur berechenbar. Die beiden Funktionen sind für Sauerstoff und Stickstoff von Atmosphärendruck in Abbildung 71 dargestellt. Die Kurve $x_1^{\mathrm{fl}}$ nennt man die Siedekurve, die der $x_1^g$ die Kondensationskurve. Man kann aus dem Siedediagramm, wie man die Darstellung nach Abbildung 71 allgemein nennt, jederzeit die Zusammensetzung des Dampfes bei einer gegebenen Zusammensetzung der Flüssigkeit ablesen. Das Siedediagramm zeigt, daß es möglich ist, ein Gemisch zweier Flüssigkeiten durch Destillation in seine Komponenten zu zerlegen. Man nennt diese Methode fraktionierte Destillation, denn man erhält stets durch Kondensation des Dampfes eine Flüssigkeit, in der die flüchtigere Komponente angereichert ist. Wird diese durch Kondensation des Dampfes erhaltene Flüssigkeit wieder verdampft, so wird wiederum ein Dampf erhalten, der noch reicher an der flüchtigeren Komponente ist.

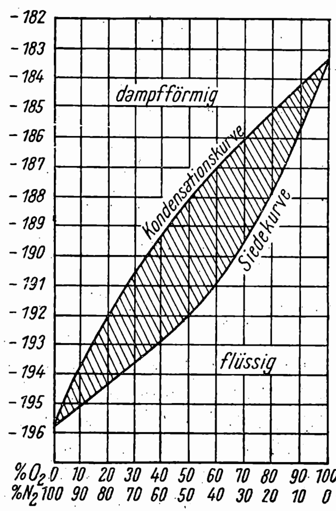



Abb. 71. Siedediagramm der Mischungen $O_2$ und $N_2$

## *§ 26. Reale flüssige Mischungen*

Es kommt nur verhältnismäßig selten vor, daß flüssige Mischungen ein so einfaches „ideales" Verhalten zeigen, wie es sich auf Grund der vereinfachenden Annahmen ergibt, die den Berechnungen des § 25 zugrunde gelegt wurden. Bei vollständig mischbaren Flüssigkeiten finden wir allgemein zwei typische For-

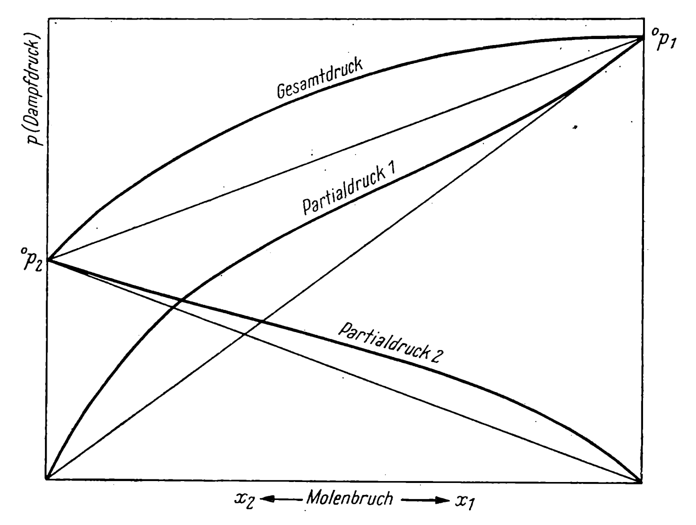



Abb. 72. Positive Abweichung vom RAOULTschen Gesetz

men der Abweichung vom Verhalten einer idealen Mischung. Da die idealen Mischungen bei allen Mischungsverhältnissen der Komponenten streng das RAOULTsche Gesetz erfüllen, bezeichnen wir diese Abweichungen als positive bzw. negative Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz. Betrachten wir die Dampfdruckkurve der Mischungen bei konstanter Temperatur, so zeigen diese beiden Typen von Abweichungen folgende Eigenschaften:

1. *Positive Abweichung vom RAOULTschen Gesetz.* Die Dampfdruckkurve der Komponenten und der Gesamtdruck sind stets größer als bei einer idealen Mischung (Abbildung 72). Bei diesen Mischungen beobachten wir außerdem:

a) Das Volumen der Mischung ist stets größer als die Summe der Volumina der reinen Komponenten. Es tritt also bei der Herstellung der Mischung eine Volumenvergrößerung ein.

b) Bei Herstellung der Mischung tritt Abkühlung ein. Zur Konstanthaltung der Temperatur ist also die Zufuhr von Wärme erforderlich.

2. *Negative Abweichung vom RAOULTschen Gesetz.* Die Dampfdrücke der Komponenten und der Gesamtdruck sind stets kleiner als die einer idealen Mischung (Abbildung 73). Außerdem beobachten wir:

a) Das Volumen der Mischung ist stets kleiner als die Summe der Volumina der reinen Komponente. Bei der Herstellung der Mischung tritt also Volumenkontraktion ein.

b) Bei Herstellung der Mischung tritt Erwärmung ein. Zur Konstanthaltung der Temperatur ist also der Entzug von Wärme erforderlich.

Das Verhalten dieser nichtidealen Mischungen erklärt sich durch die Wirkung der Anziehungskräfte zwischen den Molekülen, den sogenannten VAN DER WAALSschen Kräften.

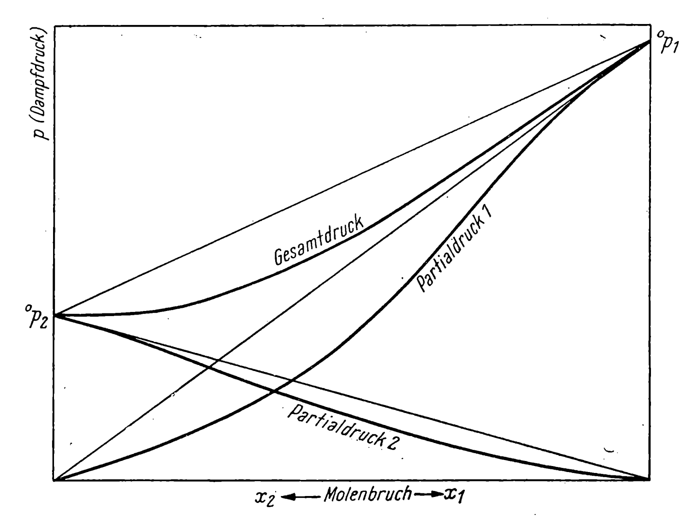



Abb. 73. Negative Abweichung vom RAOULTschen Gesetz

Bei den idealen Mischungen sind offenbar die Moleküle der Komponenten wechselseitig vertauschbar, ohne daß infolge der Verschiedenheit von Anziehungskräften hierbei energetische Effekte auftreten. Wir können auch sagen: Die VAN DER WAALSschen Anziehungskräfte zwischen den Molekülen der Komponente 1 untereinander, den Molekülen der Komponente 2 untereinander und den Molekülen der Komponente 1 und 2 untereinander sind gleich. Die Moleküle der Komponente 1 und 2 sind also in bezug auf ihre potentielle Energie in der Mischung identisch. Da bei Herstellung einer Mischung der mittlere Abstand zwischen gleichartigen Molekülen vergrößert wird, wird bei idealen Mischungen die hierbei gegen die Anziehungskräfte zwischen den gleichartigen Molekülen zu leistende Arbeit in vollem Umfange dadurch zurückgewonnen, daß ungleichartige Moleküle sich bei gleichem mittlerem Abstand ebenso stark anziehen wie gleichartige Moleküle. Bei den realen Mischungen mit positiver Abweichung vom RAOULTschen Gesetz ergibt sich, daß gleichartige Moleküle sich stärker anziehen als ungleichartige. Durch Vergrößerung des mittleren Abstandes der gleichartigen Moleküle beider Komponenten nimmt also deren po-

tentielle Energie stärker zu, als durch die Anziehungskräfte zwischen den ungleichartigen Molekülen an potentieller Energie wieder verloren wird. Da die Anziehungskräfte mit Vergrößerung des mittleren Abstandes abnehmen, nimmt das Volumen der Mischung zu. Außerdem nimmt der Binnendruck in der Mischung ab, und die Temperatur sinkt, weil ein Teil der kinetischen Energie der Moleküle in potentielle Energie übergegangen ist.

Beim zweiten Typ der realen Mischungen, deren Verhalten als negative Abweichung vom RAOULTschen Gesetz gekennzeichnet wird, ergibt sich analog, daß die Anziehungskräfte zwischen den ungleichen Molekülen größer sind als zwischen den gleichen. Der Gewinn an potentieller Energie durch die Vergrößerung des mittleren Abstandes zwischen gleichen Molekülen wird mehr als wettgemacht durch den Verlust an potentieller Energie infolge der starken Anziehungskräfte zwischen den ungleichartigen Molekülen. Unter dem Einfluß dieser Kräfte verringert sich das Volumen der Mischung gegenüber dem Volumen der reinen Komponenten. Außerdem steigt der Binnendruck an, und die Temperatur erhöht sich bei Herstellung der Mischung, weil potentielle Energie der Moleküle in kinetische übergeht. Aus diesen Betrachtungen ergibt sich auch, daß das RAOULTsche Gesetz bei realen Mischungen, unabhängig davon, ob es sich um positive oder negative Abweichungen von diesem Gesetz handelt, als Grenzgesetz gültig ist, wenn der Molenbruch der anderen Komponente sehr klein ist. Die Veränderungen der potentiellen Energie in der Mischung sind in diesen sogenannten „verdünnten Lösungen“ um so kleiner, je kleiner die Konzentration der anderen Komponente in der Mischung ist. Die Dampfdruckkurven jeder Komponente laufen also asymptotisch in die „ideale“ Kurve ein, je mehr man sich dem Dampfdruck der reinen Komponente nähert. Demgegenüber weicht natürlich der Dampfdruck der in kleiner Konzentration vorhandenen Komponente sehr stark vom RAOULTschen Gesetz ab und ist entweder stark erhöht (positive Abweichung) oder stark erniedrigt (negative Abweichung), wie dies deutlich aus den Abbildungen 72 und 73 hervorgeht.

Bei den idealen Mischungen ist, wie in § 25 dargelegt, die Zusammensetzung der flüssigen Phase stets verschieden von der Zusammensetzung der Gasphase. In der Gasphase ist der Molenbruch der flüchtigeren Komponente stets größer als in der flüssigen Phase. Hierauf beruht die Methode zur Trennung der Komponenten durch fraktionierte Destillation. Bei den realen Mischungen finden wir hingegen in vielen Fällen, daß bei einem bestimmten Mischungsverhältnis Gasphase und flüssige Phase die gleiche Zusammensetzung haben. Wir nennen solche Mischungen azeotrope Mischungen. Bei konstantem Druck haben solche azeotrope Gemische einen konstanten Siedepunkt, da sich wegen der Übereinstimmung der Zusammensetzung von Gasphase und flüssiger Phase beim Verdampfen die Zusammensetzung der flüssigen Phase nicht ändert. Diese Gemische werden deshalb auch als konstant siedende Gemische bezeichnet.

Für azeotrope Mischungen gelten sehr einfache Gesetzmäßigkeiten. Wir gelangen zu ihnen vermittels einer erweiterten GIBBS-DUHEMschen Gleichung. Nach (19.3) gilt

$$dG = -S\,dT + V\,dp + \Sigma \mu_i\,dn_i. \tag{1}$$

Andererseits gilt aber auch

$$G = \Sigma n_i \mu_i \tag{2}$$

oder differenziert

$$dG = \Sigma \mu_i dn_i + \Sigma n_i d\mu_i . \tag{3}$$

Subtrahiert man Gleichung (26.1) von Gleichung (26.3), so erhält man

$$S dT - V dp + \Sigma n_i d\mu_i = 0 . \tag{4}$$

Gehen wir zu mittleren molaren Größen über, indem wir (26.4) durch $\Sigma n_i$ dividieren, so erhalten wir

$$s_m dT - v_m dp + \Sigma x_i d\mu_i = 0 . \tag{5}$$

Wir wenden diese Beziehung auf die binäre flüssige Mischung und ihren Dampf an, was ergibt

$$\begin{aligned} s_m^{\mathrm{fl}} dT - v_m^{\mathrm{fl}} dp + x_1^{\mathrm{fl}} d\mu_1 + (1 - x_1^{\mathrm{fl}})\, d\mu_2 &= 0 , \\ s_m^{g} dT - v_m^{g} dp + x_1^{g} d\mu_1 + (1 - x_1^{g})\, d\mu_2 &= 0 . \end{aligned} \tag{6}$$

Subtrahieren wir beide Gleichungen voneinander, so erhalten wir, da die $\mu_1$ und $\mu_2$ in beiden Phasen im Gleichgewicht stets gleich sein müssen:

$$(s_m^g - s_m^{\mathrm{fl}})\, dT - (v_m^g - v_m^{\mathrm{fl}})\, dp + (x_1^g - x_1^{\mathrm{fl}})\, (d\mu_1 - d\mu_2) = 0 . \tag{7}$$

Betrachten wir bei konstanter Temperatur ausschließlich Änderungen des Druckes und der Zusammensetzung, so erhalten wir

$$(v_m^g - v_m^{\mathrm{fl}}) \frac{dp}{dx_1} = (x_1^g - x_1^{\mathrm{fl}}) \frac{d\mu_1 - d\mu_2}{dx_1} . \tag{8}$$

Da in azeotropem Gemisch gilt:

$$x_1^g = x_1^{\mathrm{fl}} , \tag{9}$$

ergibt sich also

$$(v_m^g - v_m^{\mathrm{fl}}) \frac{dp}{dx_1} = 0 . \tag{10}$$

Da aber die Differenz zwischen dem mittleren molaren Volumen der gasförmigen und der flüssigen Phase niemals Null sein kann:

$$v_m^g - v_m^{\mathrm{fl}} \neq 0 , \tag{11}$$

kann Gleichung (10) nur erfüllt sein, wenn

$$\frac{dp}{dx_1} = 0 \quad (T = \mathrm{const}) . \tag{12}$$

Dieser Differentialquotient ist aber nur in einem Maximum oder einem Minimum der Gesamtdruckkurve des Gemisches gleich Null. Azeotrope Mischungen treten also nur auf, wenn die Gesamtdampfdruckkurve ein Maximum oder Minimum durchläuft. Wie aus Abbildung 74 hervorgeht (punktierte Kurve), ist tatsächlich im Maximum und im Minimum die Zusammensetzung von flüssiger und Gasphase entsprechend den eben gemachten Darlegungen gleich. In ganz analoger Weise können wir aus Gleichung (6) herleiten, daß bei konstantem Druck und bei ausschließlicher Berücksichtigung von Änderungen der *Temperatur* und der Zusammensetzung sich ergibt:

$$\frac{dT}{dx_1} = 0 \quad (p = \text{const}). \tag{13}$$

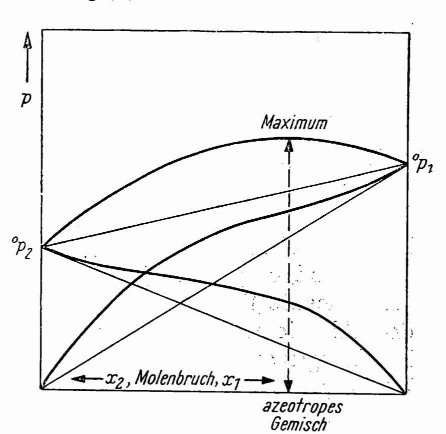



Abb. 74. Azeotropes Gemisch

Das heißt, daß beim Bestehen von azeotropen Mischungen die Siedekurven realer Mischungen gleichfalls ein Maximum oder ein Minimum durchlaufen müssen.

Aus der Gleichung (25.17) und den daraus abgeleiteten Gleichungen für die Dampfdruckkurve bzw. die Siedepunktskurve ergibt sich, daß das azeotrope Mischungsverhältnis selbst eine Funktion des Druckes ist, da die Differenz der mittleren molaren Volumina und mittleren molaren Entropien in der flüssigen und in der Gasphase eine Funktion des Druckes ist und demnach der Verlauf der aus (26.13) abgeleiteten Funktion hiervon abhängt. Hieraus geht hervor, daß es sich bei azeotropen Gemischen nicht um chemische Verbindungen mit stöchiometrischem Mengenverhältnis handeln kann.

Mit Hilfe der Gibbs-Duhemschen Gleichung erhalten wir übrigens eine einfache gesetzmäßige Beziehung zwischen den Dampfdruckkurven der beiden Komponenten einer realen binären flüssigen Mischung. Nach (11.35) können wir schreiben

$$x_1 \frac{d\mu_1}{dx_1} + x_2 \frac{d\mu_2}{dx_1} = 0. \tag{14}$$

In unserem Fall besteht Gleichgewicht zwischen der flüssigen Phase und der Gasphase, so daß gilt

$$d\mu_i^{\text{fl}} = d\mu_i^{g} \quad (i = 1, 2). \tag{15}$$

Also gilt für die chemischen Potentiale der beiden Komponenten auch in der flüssigen Phase die in der Gasphase (ideales Gas angenommen) geltende Beziehung

$$d\mu_i = RT\, d\ln p_i \quad (i = 1, 2). \tag{16}$$

Setzt man dies in (26.14) ein, so erhält man die sogenannte DUHEM-MARGULESsche Gleichung für ein binäres Gemisch

$$x_1 \frac{d \ln p_1}{d x_1} + x_2 \frac{d \ln p_2}{d x_1} = 0. \tag{17}$$

Da (26.14) allgemein gilt, gilt (26.17) auch, wenn die $p$ die Partialdrücke in der Gasphase und die $x$ die Molenbrüche in der flüssigen Phase sind. Da in einem binären System gilt

$$x_2 = 1 - x_1, \tag{18}$$

kann man außerdem $x_1$ als einzige Variable einführen:

$$x_1 \frac{d \ln p_1}{d x_1} + (1 - x_1) \frac{d \ln p_2}{d x_1} = 0. \tag{19}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann man aus dem Verlauf der Dampfdruckkurve der einen Komponente jeweils den Verlauf der Dampfdruckkurve der anderen Komponente berechnen (siehe Abbildung 75). Der Zusammenhang zwischen den Abweichungen vom idealen Verhalten und den bei Herstellung der Mischungen auftretenden Wärmeeffekten (Mischungswärme) geht aus folgenden Überlegungen hervor:

In *idealen Mischungen* gilt das RAOULTsche Gesetz

$$\frac{p_1}{p_{01}} = x_1^{\text{fl}}; \quad \frac{p_2}{p_{02}} = (1 - x_1^{\text{fl}}). \tag{20}$$

Die in den *realen Mischungen* auftretenden Abweichungen vom idealen Verhalten werden durch Aktivitätskoeffizienten $f_i$ zum Ausdruck gebracht:

$$\frac{p_1}{p_{01}} = x_1^{\text{fl}} \cdot f_1^{\text{fl}}; \quad \frac{p_2}{p_{02}} = (1 - x_1^{\text{fl}}) f_2^{\text{fl}}. \tag{21}$$

Allgemein gilt also

$$\mu_1^{\text{fl}} - {}^0\mu_1^{\text{fl}} = RT \ln x_1^{\text{fl}} + RT \ln f_1^{\text{fl}} = RT \ln \frac{p_1}{p_{01}}. \tag{22}$$

Hieraus folgt bei konstanter Zusammensetzung

$$\left.\begin{aligned} &1)\quad d \ln \frac{p_1}{p_{01}} = d \ln f_1 \quad (x_1 = \text{const}),\\ &2)\quad \mu_1^{\text{fl}} - {}^0\mu_1^{\text{fl}} = H_1 - H_{01} - T (S_1 - S_{01}) = RT \ln \frac{p_1}{p_{01}}. \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Es ergibt sich also

$$\ln \frac{p_1}{p_{01}} = \frac{H_1 - H_{01}}{RT} - \frac{S_1 - S_{01}}{R}. \tag{24}$$

Differenziert man diese Gleichung nach $T$, so erhält man

$$\frac{d \ln \frac{p_1}{p_{01}}}{dT} = -\frac{H_1 - H_{01}}{R T^2} \tag{25}$$

und wegen (26.23) auch

$$\frac{d \ln f_1}{dT} = -\frac{H_1 - H_{01}}{R T^2}. \tag{26}$$

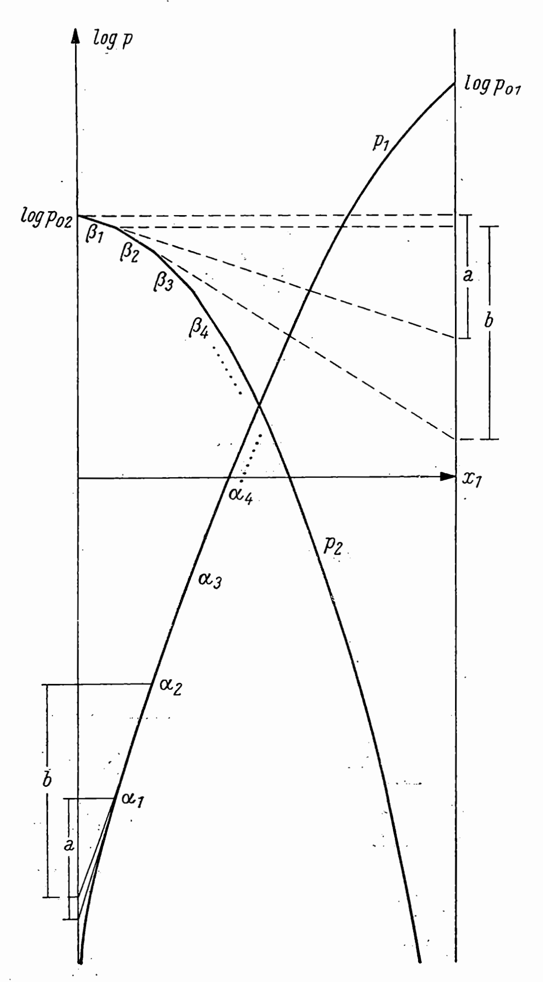



Abb. 75. Dampfdruckkurven und DUHEM-MARGULESsche Gleichung (nebst Auswertung)

In diesen Gleichungen ist $H_1 - H_{01}$ die Wärmemenge, welche der Mischung zugeführt werden muß, um die Temperatur konstant zu halten, wenn ein Mol der Substanz 1 einer sehr großen Menge der Mischung ($x_1$ = const) zugefügt wird. Die Aktivität bei konstantem $x$ nimmt also mit steigender Temperatur zu, wenn $H_1 - H_{01}$ negativ ist, d.h. die Mischung sich bei ihrer Herstellung erwärmt, und analog umgekehrt. Ganz allgemein gilt, daß $H_1 - H_{01}$ eine Funktion des Molenbruches ist:

$$H_1 - H_{01} = f(x_1). \tag{27}$$

Man bezeichnet nun als sogenannte *reguläre Mischungen* solche, bei denen diese Funktion die besonders einfache Form

$$H_i - H_{0i} = \omega x_i^2 \tag{28}$$

besitzt. Bei Vernachlässigung der Mischungsentropie erhalten wir durch Integration von (26.26)

$$\left.\begin{aligned} \ln f_1 &= \frac{\omega}{RT} x_1^2, \\ \ln f_2 &= \frac{\omega}{RT} (1 - x_2)^2. \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

Da nach (26.22) gilt:

$$\ln f_1 = \ln\left(\frac{p_1}{p_{01}} \cdot \frac{1}{x_1}\right), \tag{30}$$

ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{p_1}{p_{01}} &= x_1 \cdot e^{\frac{\omega x_1{}^2}{RT}}, \\ \frac{p_2}{p_{02}} &= (1 - x_1)\, e^{\frac{\omega (1 - x_1)^2}{RT}}. \end{aligned} \tag{31}$$

Trägt man entsprechend den Gleichungen (31) $\frac{p_1}{p_{01}}$ gegen $x_1$ auf, so erhält man je nach dem Betrage von $\frac{w}{RT}$ verschiedene Kurven (siehe Abbildung 76). Allgemein ergibt sich: Wenn $\frac{w}{RT}$ positiv ist (endotherme Mischung), so sind die Dampfdrücke stets größer als bei idealen Mischungen (positive Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz) und umgekehrt. Bei den positiven Abweichungen ergibt sich, daß die Mischungen instabil werden, wenn $\frac{w}{RT} > 2$. Es bildet sich dann eine Entmischungszone zwischen den beiden Komponenten in der Flüssigkeit. Die Flüssigkeit zerfällt in zwei flüssige Phasen. Da bei konstantem $w$

$\frac{w}{RT}$ mit steigender Temperatur kleiner wird, verschwindet oberhalb einer kritischen Temperatur die Entmischungszone (Abbildung 77). Ist $w$ selbst stark temperaturabhängig, so kann außerdem auch unterhalb einer zweiten kri-

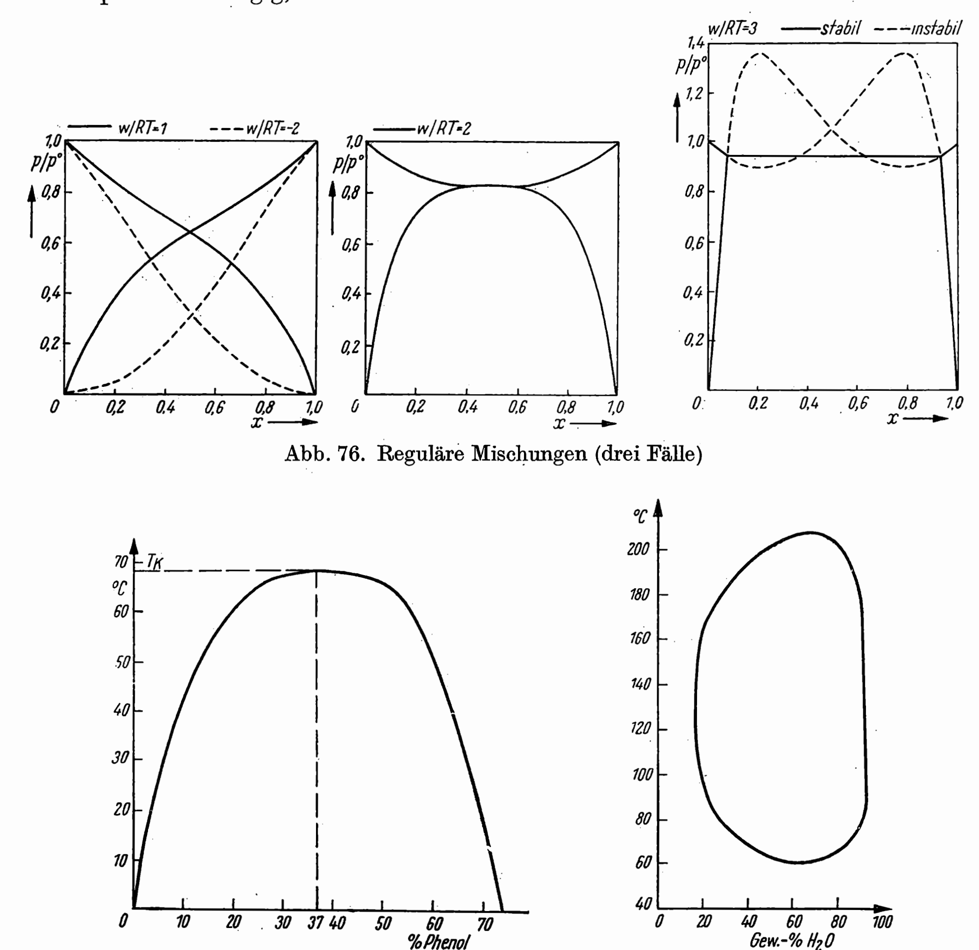



Abb. 76. Reguläre Mischungen (drei Fälle)

Abb. 77. Entmischungszone und kritische Entmischungstemperatur

Abb. 78 System Nikotin-Wasser

tischen Temperatur wieder Homogenität auftreten. Ein Beispiel hierfür ist das System Nikotin-Wasser, das unterhalb 60° und oberhalb 208° völlige Mischbarkeit beider Flüssigkeiten zeigt, zwischen diesen beiden Temperaturen aber in zwei flüssige Phasen zerfällt (Abbildung 78).

## *§ 27. Erstarrung flüssiger Mischungen (Schmelzen)*

Analog (26.29) und (26.31) erhalten wir für die Erstarrung einer Schmelze (bei konstantem Druck) die Gleichungen

$$\ln \frac{x_1^f}{x_1^{fl}} = \frac{L_{S_1}}{R}\left(\frac{T - T_{01}}{T \cdot T_{01}}\right), \quad \ln \frac{(1 - x_1^f)}{(1 - x)^{fl}} = \frac{L_{S_2}}{R}\left(\frac{T - T_{02}}{T \cdot T_{02}}\right). \tag{1}$$

Aus diesen beiden Gleichungen lassen sich analog wie bei den Siedekurven die Schmelzkurven berechnen (Abbildung 79). Demnach ist auch hier die Zusammensetzung der beiden Phasen, der flüssigen und der festen Phase, stets verschieden. Die homogene feste Phase und die homogene flüssige Phase sind also durch ein Zweiphasengebiet getrennt, wo in wechselndem Mengenverhält-

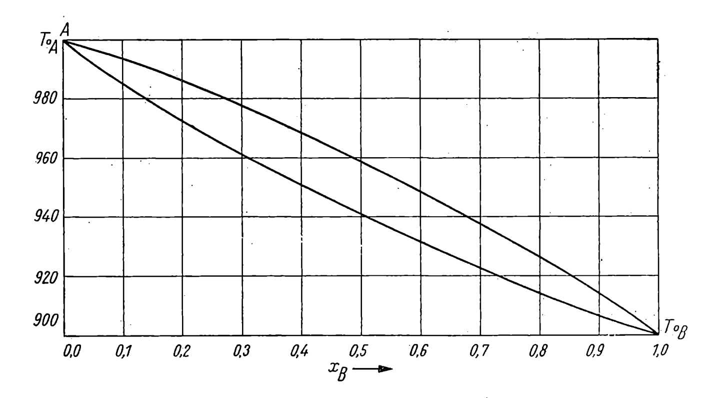



Abb. 79. Schmelzkurve (ohne Eutektikum)

nis flüssige und feste Phase nebeneinander bestehen. Auch bei den Gleichgewichten zwischen festen und flüssigen Phasen können also alle Komplikationen realer Mischungen auftreten. Der hierfür erforderliche theoretische Formelapparat entspricht völlig dem der realen flüssigen Mischungen. Die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen kann in diesem Falle noch größer sein als bei den flüssigen Mischungen, weil neben der Gasphase nicht nur mehrere flüssige Phasen, sondern auch mehrere feste Phasen in Erscheinung treten können.

Zur Aufnahme eines Schmelzdiagrammes gibt es zwei Wege, ein kalorisches und ein visuelles Verfahren.

Besonders wichtig ist die von Tamman entwickelte, als „thermische Analyse" bekannte kalorische Methode. Man stellt sich verschiedene Mischungen der Stoffe her. Die bekannte Mischung wird in einem Tiegel geschmolzen. Mittels eines in die Schmelze eintauchenden Thermometers (eventuell Thermoelement) wird die Zeit-Temperatur-Kurve der Abkühlung aufgenommen. Tritt Kristallisation ein, dann verlangsamt sich deutlich die Abkühlungsgeschwindigkeit wegen der freiwerdenden Schmelzwärme. Bei einem Einstoffsystem würden wir

sogar für eine kurze Zeit Temperaturkonstanz beobachten können. Tritt Unterkühlung ein, dann kann die Temperatur nach Aufhebung der Unterkühlung sogar spontan wieder ansteigen. Trägt man nur die Temperaturen der beginnenden Erstarrung gegen die Konzentrationen der untersuchten Mischungen auf, dann erhält man ein Schmelzdiagramm.

Die visuelle Methode ist sehr anschaulich und kommt mit geringen Stoffmengen aus. Der Beginn und Verlauf des Schmelzvorganges wird direkt mit einer Lupe beobachtet. Die Mischung befindet sich in einem kleinen möglichst dünnen Glasröhrchen, das in einem Temperaturbad langsam erwärmt wird. Um die genauen Konzentrationen der Schmelze und der festen Phase zu erhalten, müssen während des Schmelzens oder Abkühlens natürlich Analysen gemacht werden. Um vollständige Zustandsdiagramme aufnehmen zu können, benutzt man ebenfalls Mischungen bekannter Zusammensetzung. Das bekannte System wird erwärmt und abgekühlt und die Phasenumwandlungspunkte bestimmt. Die Verbindung der einzelnen Temperaturpunkte liefert, wenn wir die Temperatur gegen die Zusammensetzung auftragen, das Zustandsdiagramm. Erwärmen wir z.B. einen Eisenstab zur Weißglut und lassen ihn abkühlen, dann können wir häufig ein plötzliches Wiederaufglühen beobachten. Die unterkühlte $\gamma$-Modifikation wandelt sich sprunghaft in die $\delta$-Modifikation um (906° C). Die so plötzlich freiwerdende Umwandlungswärme bewirkt das beobachtete Wiederaufglühen.

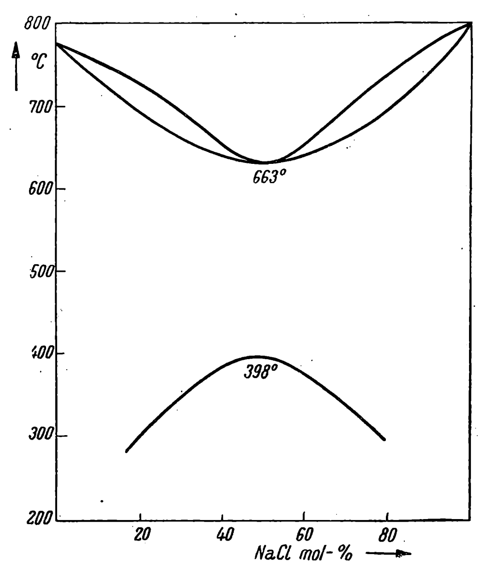


Abb. 80. System KCl—NaCl

Wir betrachten im folgenden schrittweise das Auftreten der wichtigsten Komplikationen (stets bei konstantem Druck). In Abbildung 80 ist das System KCl—NaCl dargestellt. Das System zeichnet sich dadurch aus, daß es eine azeotrope Schmelze gibt, wo bei dem Molenbruch $x_{\mathrm{NaCl}} = 0{,}52$ die Zusammensetzung von Schmelze und fester Phase bei einem Schmelzpunkt von 663° übereinstimmen. Übereinstimmend mit dem Gibbsschen Phasengesetz ist dieser sogenannte eutektische Punkt ein Tripelpunkt; denn oberhalb 398° existiert bei allen Mischungsverhältnissen nur eine einheitliche feste Phase, d. h., Kaliumchlorid und Natriumchlorid bilden in allen Mischungsverhältnissen Mischkristalle. In anderen binären Systemen (siehe Schmelzdiagramm Ag—Cu, Fe—C) liegen im eutektischen Punkt sogar vier Phasen im Gleichgewicht vor. Eine Gasphase, eine flüssige und zwei das eutektische Gemenge bildende feste Phasen

bilden einen Quadrupelpunkt. In beiden Gebieten, die durch die Kurvenäste der Schmelzkurven beiderseitig der azeotropen Mischung eingeschlossen sind, besteht das System aus einer Mischung von flüssiger und fester Phase. Unterhalb 398° tritt in der festen Phase Entmischung ein. Es bildet sich mit sinken-

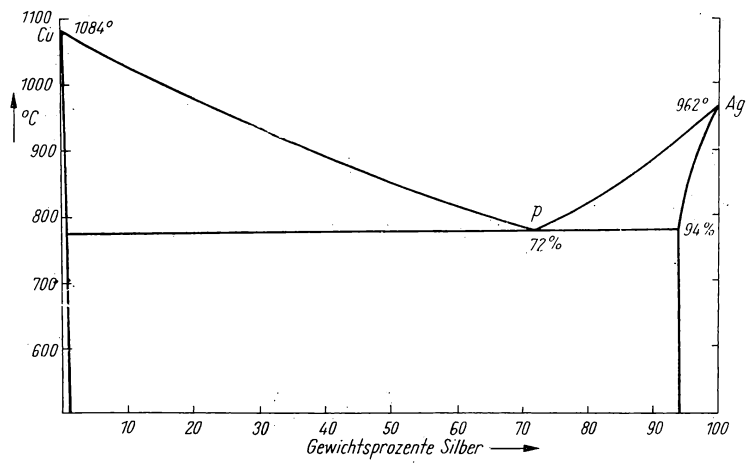



Abb. 81. System Cu—Ag

der Temperatur ein breites Entmischungsgebiet aus, in welchem die beiden festen Phasen nebeneinander existieren, nämlich kaliumchloridreiche neben natriumchloridreichen Mischkristallen. Zur nächsten Komplikation, die in Abbildung 81 (System Kupfer-Silber) dargestellt ist, gelangen wir dadurch, daß gewissermaßen das Entmischungsgebiet immer weiter an die Schmelzkurve herangerückt ist. Es existieren jetzt nur noch zwei schmale Bereiche 1 und 2, in denen Mischkristalle zwischen den Komponenten möglich sind, und zwar kupferreiche Mischkristalle und silberreiche Mischkristalle. Eine lückenlose Serie von Mischkristallen sämtlicher Mischungsverhältnisse ist nicht mehr möglich. Das Entmischungsgebiet der festen Phasen reicht bis zur Schmelzkurve und schneidet diese bei 798,5° ab. Das Minimum der Schmelzkurve bei $P$, wo die flüssige Phase, beide feste Phasen und die Gasphase miteinander im Gleich-

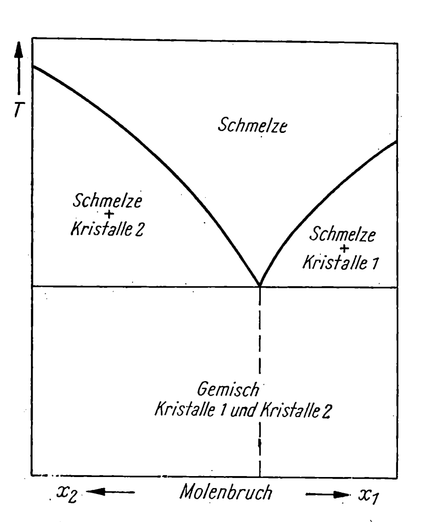



Abb. 82. System ohne Mischkristalle

gewicht sind, nennt man den eutektischen Punkt und das Gemisch eutektisches Gemisch (Eutektikum). Die Schmelzkurven beiderseitig des Eutektikums umschließen zweiphasige Systeme, bestehend aus der Schmelze und Mischkristallen des Gebietes 1 bzw. des Gebietes 2. Wenn überhaupt nicht mehr die Möglichkeit zur Bildung von Mischkristallen zwischen den beiden Komponenten besteht, erhalten wir das Diagramm der Abbildung 82. Weiterhin kompliziert sich das Bild, wenn zwischen den beiden Komponenten chemische Verbindungen gebildet werden können, wie z. B. in Abbildung 83 beim System Si—Mg. Das Diagramm zerfällt in zwei Teildiagramme der Systeme Si—$Mg_2Si$ und $Mg_2Si$—Mg mit zwei verschiedenen Eutektika bei 950° und 646°. Als Beispiel eines besonders komplizierten, aber technisch sehr wichtigen Systems bringen wir in Abbildung 84 das Diagramm des Systems Fe und $Fe_3C$, das Eisen-Kohlenstofflegierungen mit einem Kohlenstoffgehalt bis zu 5 Gewichtsprozent Kohlenstoff umfaßt. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt wird der Schmelzpunkt der Eisenschmelze von $A$ nach $E$ erniedrigt. In $E$ hat das System einen eutektischen Punkt mit 4,2% C bei 1140° C. Mit weiterem Kohlenstoffzusatz steigt der Schmelzpunkt wieder an. Wir sehen, daß der Schmelzpunkt des reinen Eisens durch Kohlenstoffzusatz von 1528° C bis auf 1140° C im eutektischen Punkt herabgesetzt wird. Dieser Vorgang ist von großer Bedeutung für die Gewinnung des Eisens im Hochofenprozeß. Im oberen Teil des Hochofens wird das Eisenoxyd bei etwa 700° C zunächst zu festem porösem Eisen durch das abziehende Kohlenmonoxyd reduziert. Ein Überschuß von CO zerfällt katalytisch am porösen Eisen in Kohlenstoff und $CO_2$ ($2\,CO = C + CO_2$); denn unter 1000° C ist Kohlenmonoxyd metastabil. Der sehr fein verteilt ausgeschiedene Kohlenstoff wird vom Eisen absorbiert, so daß der Schmelzpunkt des Eisens entlang der Linie $A$, $E$ erniedrigt wird. Deshalb kann es bereits bei einer um 388° C niedrigeren Temperatur verflüssigt werden.

Aus Schmelzen mit kleinem Kohlenstoffgehalt scheidet sich das Eisen entlang der Soliduskurve zunächst als kubisch-flächenzentriertes $\alpha$-Eisen aus. In die Zentren und Kantenmitten des $\alpha$-Eisengitters wird der Kohlenstoff eingelagert. Diese feste Eisen-Kohlenstoff-Lösung nennt man Austenit. Der aus der Schmelze ausgeschiedene Austenit ist stets kohlenstoffärmer als die Schmelze; denn bei gleicher Temperatur entspricht der Kohlenstoffkonzentration $C_{\text{fl}}$ auf der Liquiduskurve die kleinere Kohlenstoffkonzentration $C_F$ auf der Soliduskurve. Bei 1,7 Gewichtsprozent ist im Punkte $C$ das $\gamma$-Eisen an Kohlenstoff gesättigt, denn mit der Kohlenstoffanreicherung der Schmelze wird der Kohlenstoffgehalt des Austenits immer größer, so daß die Liquiduskurve bereits den Punkt $E$ erreicht hat. Es muß sich also jetzt das eutektische Gemisch, der Ledeburit, ausscheiden. Der Ledeburit bildet ein kristallines Gemenge von mit Kohlenstoff gesättigtem Austenit und Cementit. Der Cementit ist ein Eisenkarbid, also eine chemische Verbindung zwischen Eisen und Kohlenstoff mit der Zusammensetzung $Fe_3C$. Kühlen wir das $\gamma$-Eisen ab, dann wandelt es sich bei 906° C im Punkt $F$ in das kubisch-raumzentrierte $\delta$-Eisen und dieses wiederum bei 768° C im Punkte $G$ in das $\alpha$-Eisen um. $\alpha$- und $\delta$-Eisen haben den gleichen Gitteraufbau. Nur verliert das $\alpha$-Eisen bei 768° C seinen Ferromagnetismus (Curiepunkt). Das $\alpha$-($\delta$)-Eisen hat nicht die Fähigkeit, den Kohlenstoff

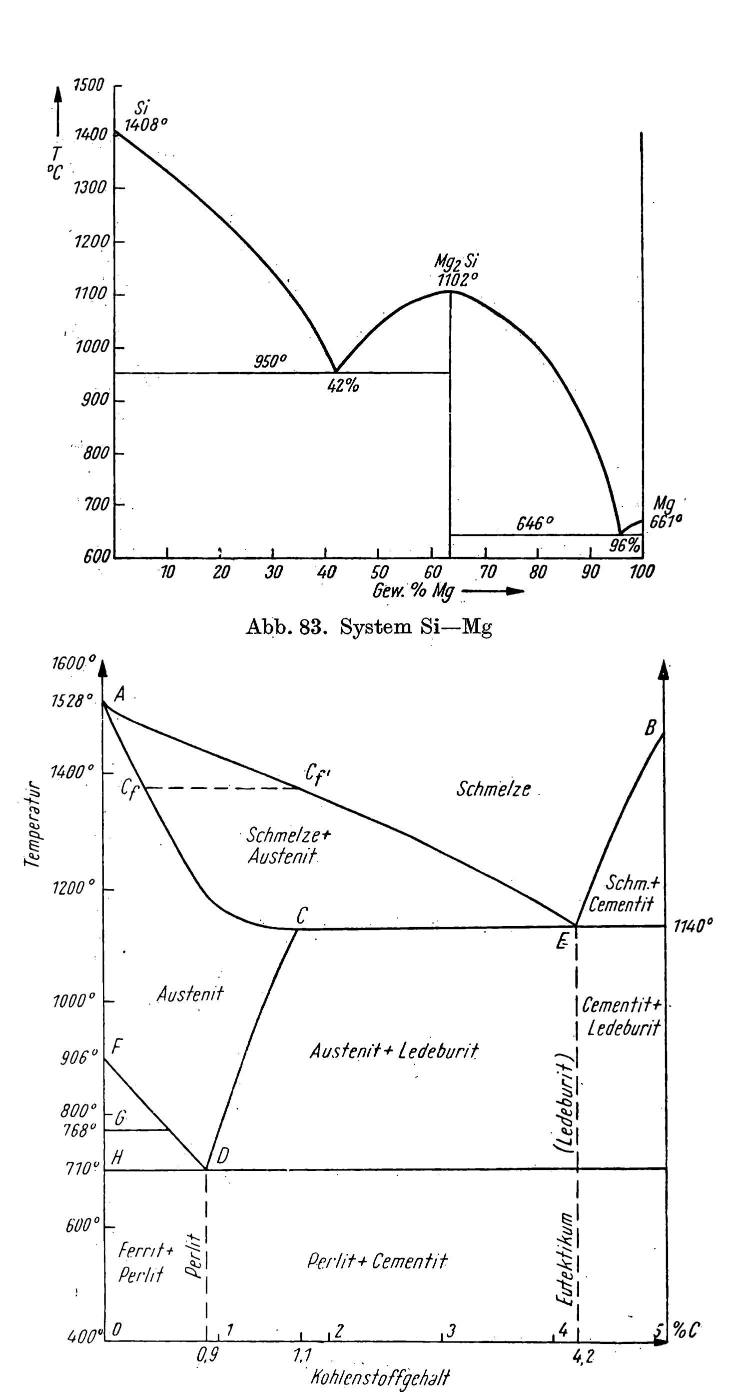



Abb. 83. System Si—Mg



Abb. 84. System $Fe—Fe_3C$

wie das $\gamma$-Eisen in sein Gitter einzubauen. Deshalb scheidet sich beim Abkühlen des Austenits über $F$ und $G$ ein Gemisch von Ferrit (reines $\alpha$-Eisen) und Perlit ab. Perlit ist ein eutektoides Gemisch von Cementit und Ferrit mit dem eutektoiden Punkt $D$. Bildet sich durch Entmischung im festen Zustand ein Gemenge gleich dem Eutektikum beim Abkühlen einer Schmelze, dann bezeichnet man es als Eutektoid. Erfolgt die Abkühlung sehr schnell (abschrecken), dann erhalten wir eine metastabile übersättigte Lösung von Kohlenstoff in $\alpha$-Eisen, den Martensit. Durch den hineingezwängten Kohlenstoff ist das raumzentrierte Würfelgitter in einer Raumrichtung, also tetragonal, verzerrt. Der Martensit zeichnet sich durch außerordentliche Härte aus. Deshalb härtet man Stahl, indem man ihn abschreckt.

Enthält die Eisenschmelze mehr als 4,2 Gewichtsprozent Kohlenstoff, dann scheidet sich bis zum eutektischen Punkt Cementit aus. Darauf erfolgt die vollständige Erstarrung als Ledeburit. Bei sehr langsamer Abkühlung zerfällt das metastabile $Fe_3C$ in Graphit und $\alpha$-Eisen; denn Cementit ist unterhalb der Schmelztemperatur instabil. Dieser Vorgang wird zur Entkohlung des Eisens beim „Glühfrischen" genutzt. Kleinere Werkstücke aus weißem Gußeisen (der Kohlenstoff liegt nicht wie im grauen Gußeisen als Graphit, sondern chemisch gebunden als heller Cementit vor) werden eine Woche lang in Eisenoxyd gebettet und auf etwa 900° C erhitzt. Es zerfällt das $Fe_3C$, und der ausgeschiedene Graphit diffundiert an die Oberfläche, wo er verbrennt. So entsteht aus Gußeisen Schmiedeeisen.

## *§ 28. Grenzflächenerscheinungen*

a) *Die Oberflächenspannung.* In Abbildung 85 ist ein schematisches Bild der Phasengrenzfläche zwischen einer Flüssigkeit und ihrem Dampf dargestellt. Ideales Verhalten vorausgesetzt, üben die Moleküle im Dampf keine Anziehungskräfte aufeinander aus. In der Flüssigkeit ist es jedoch prinzipiell anders. Dort üben alle Moleküle aufeinander starke Anziehungskräfte aus. Dadurch ist ihre Beweglichkeit stark eingeschränkt. Betrachten wir ein einzelnes Molekül im Innern der Flüssigkeit, z.B. das Molekül $a$ in Abbildung 85, so sehen wir, daß sich die Anziehungskräfte aller benachbarten Moleküle im Durchschnitt aufheben. Natürlich wird in jedem Augenblick keine völlige Aufhebung aller einander entgegenwirkenden Kräfte resultieren, aber im Zeitmittel, d.h. im Verlauf einer längeren Zeit, wird es keine Richtung geben, in welcher eine Bewegung des Moleküls infolge der von anderen Molekülen ausgeübten Kräfte bevorzugt ist. Diese Bedingung gilt jedoch nicht für die in der Phasengrenzfläche befindlichen Moleküle. Bei ihnen heben sich die anziehenden Wirkungen der benachbarten Moleküle nicht auf. Bei ihnen ist also ständig eine ins Innere der Flüssigkeit wirkende resultierende Kraft vorhanden. Betrachten wir die Bewegung eines einzelnen Moleküls unter dem Einfluß der thermischen Stöße, die zufällig in Richtung auf die Flüssigkeitsoberfläche hin erfolgen soll. Dann wird bei dieser Bewegung die ins Innere gerichtete resultierende Kraft in dem Maße zunehmen, wie sich das Molekül der Grenzfläche nähert, und wird ihren Maximalwert erreichen, wenn sich das Molekül in der Grenzfläche befin-

det. Dies besagt aber, daß jedes Molekül, welches aus dem Innern der Flüssigkeit in die Grenzfläche gelangt, auf diesem Wege eine Arbeit leisten muß. Da bei jeder Vergrößerung der Grenzfläche einer Flüssigkeit eine entsprechende Zahl von Molekülen aus dem Innern der Flüssigkeit in die Grenzfläche gelangt, muß also für jede Vergrößerung der Grenzfläche ein entsprechender Arbeitsbetrag geleistet werden. Die Arbeit, die erforderlich ist, um die Grenzfläche um 1 cm² zu vergrößern, nennt man die Oberflächenarbeit. In der Grenzfläche ist dann ein bestimmter zusätzlicher Betrag an Energie enthalten, die Oberflächenenergie. Sie ist nicht gleich der Oberflächenspannung. Wird die Oberflächenvergrößerung reversibel und isotherm durchgeführt, so muß neben der Arbeitszufuhr (gemessen durch die Oberflächenspannung) noch eine Wärme-

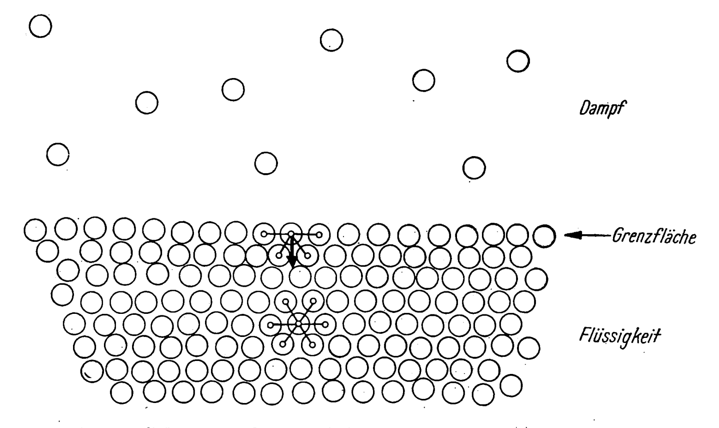



Abb. 85. Schematisches Bild der Grenzfläche Flüssigkeit – Gas

menge der Oberfläche zugeführt werden (sonst könnte die Temperatur nicht konstant gehalten werden). Die Oberflächenenergie ist also größer als die Oberflächenspannung. Letztere ist nur die „freie Oberflächenenergie“. Betrachten wir z. B. den Versuch in Abbildung 86. Das an dem Querbügel hängende Gewicht $g$ wird um einen bestimmten Betrag gehoben, wenn die Oberfläche sich um einen bestimmten Betrag verringert. Die Kraft, die von der Oberfläche auf den Drahtbügel ausgeübt wird, ist der Länge des Drahtbügels proportional. Denn die bei Bewegung des Drahtbügels um 1 cm geleistete Oberflächenarbeit ist der Länge des Drahtbügels proportional. Die auf 1 cm wirkende Kraft nennt man die Oberflächenspannung $\sigma$. Die Oberflächenspannung ist eine Kraft, die einem in der Oberfläche wirkenden negativen Druck entspricht, welcher bewirkt, daß die Oberfläche stets so klein wie möglich wird.

b) *Die Steighöhe in Kapillaren und die Kapillardepression.* Es wurde schon darauf hingewiesen, daß Flüssigkeiten in Kapillaren, deren Wände sie benetzen, in die Höhe steigen. Eine allgemeine Beziehung zwischen der Steighöhe in Kapillaren und der Dampfdruckerniedrigung in Kapillaren wurde in § 24 be-

handelt. Die Steighöhe in Kapillaren hängt von der Oberflächenspannung und dem Kapillardurchmesser ab. Wie aus Abbildung 87 ersichtlich ist, berührt die Flüssigkeitsoberfläche innerhalb der Kapillare die Kapillarenwand längs der in Abbildung 87 fett bezeichneten Kreislinie. Längs dieser Kreislinie wirkt die Oberflächenspannung zwischen Kapillarenwand und Flüssigkeitsmeniskus mit einer Kraft vom Betrage

$$K = 2r\pi\sigma, \tag{1}$$

wenn der Randwinkel zwischen Wand und Flüssigkeitsoberfläche gleich Null ist, eine Bedingung, die bei benetzenden Flüssigkeiten meistens weitgehend erfüllt ist. Diese Kraft muß das Gewicht der Flüssigkeitssäule von der Höhe $h$ tragen. Das Gewicht dieser Säule ist gleich

$$G = r^2\pi h\varrho_{\text{fl}} \cdot g = K, \tag{2}$$

das heißt, es ergibt sich

$$h = \frac{2\sigma}{r\,\varrho_{\text{fl}} \cdot g}. \tag{3}$$

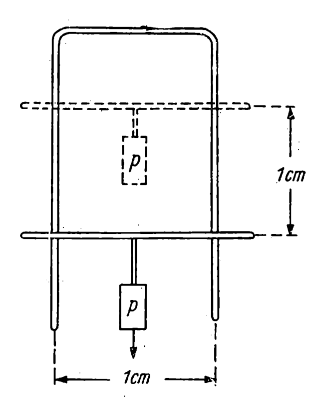


Abb. 86. Zur Definition von $\sigma$ als Kraft und als Arbeit

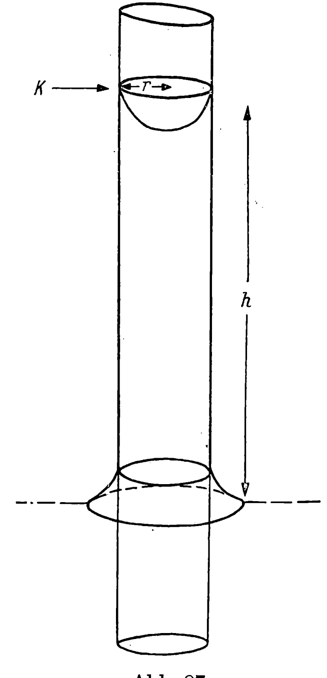


Abb. 87 Steighöhe in einer Kapillare

Aus der Steighöhe in Kapillaren kann also bei Kenntnis des Kapillardurchmessers jederzeit die Oberflächenspannung berechnet werden.

Für die Kapillardepression nichtbenetzender Flüssigkeiten, z.B. Quecksilber, gilt Formel (28.3) gleichfalls, mit dem einzigen Unterschied, daß $h$ negativ und meistens der Randwinkel größer als Null ist.

c) *Oberflächendruck und Dampfdruck kleiner Tröpfchen.* Wie bereits angedeutet, ist die Oberflächenspannung gleich der Änderung der freien Energie (genauer: der freien Enthalpie, denn reversible isotherme Oberflächenarbeit ist ja

„Nutzarbeit“ und enthält keine Volumenarbeit). Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur gilt also

$$dG_\sigma = \sigma df, \tag{4}$$

wenn mit $f$ die Größe der Oberfläche bezeichnet wird. Betrachten wir ein kleines Tröpfchen vom Radius $r$. Es ist ohne weiteres einleuchtend, daß die Oberflächenspannung, welche zur Folge hat, daß die Oberfläche des Tröpfchens wie eine elastische Membran auf das Tröpfchen wirkt, einen Druck auf das Innere des Tröpfchens ausübt. Wenn sich das Volumen des Tröpfchens ändert, so wird eine Volumenarbeit

$$dG = p dv \tag{5}$$

geleistet. Nach dem ersten Hauptsatz muß diese Volumenarbeit den gleichen Betrag haben wie die Oberflächenarbeit $\sigma \cdot df$, wenn $df$ die Änderung der Oberfläche ist, die bei einer Veränderung des Volumens um $dv$ eintritt. Hierzu genügt es, die Abhängigkeit des Volumens und der Oberfläche vom Durchmesser des Teilchens zu errechnen. Man erhält

$$\frac{df}{dr} = 8r\pi; \quad \frac{dV}{dr} = 4r^2\pi. \tag{6}$$

Da also gilt:

$$\sigma df = p dv, \tag{7}$$

ergibt sich

$$\sigma \cdot 8r\pi \cdot dr = p \cdot 4r^2\pi \cdot dr, \tag{8}$$

das heißt

$$p = \frac{2\sigma}{r}. \tag{9}$$

Dieser Druck wird also von der Oberflächenspannung auf das Innere eines Tröpfchens vom Durchmesser $r$ ausgeübt zusätzlich zu irgendeinem anderen äußeren Druck. Auch im Innern von Blasen kommt dieser Druck zu dem jeweilig herrschenden hydrostatischen Druck hinzu. Auf der Messung des Druckes in Blasen bestimmter Größen beruht gleichfalls eine Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung. Bei dieser Methode wird die in Abbildung 88 skizzierte Meßanordnung verwendet. Die Glasapparatur besteht aus einem mit Wasser gefüllten Manometer $M$, an dessen einen Schenkel sich das Wasservorratsgefäß $V$ anschließt. Der andere Schenkel ist mit einem gebogenen Glasrohr verbunden, das in einer engen Kapillare endet. Der Hahn $H_1$ dient zur Regulierung des Wasserstandes; durch den Hahn $H_2$ kann das Gefäß entleert werden.

Für die Durchführung der Bestimmung der Oberflächenspannung mit der beschriebenen Apparatur wird die Kapillarenspitze wenige Millimeter tief in die zu messende Flüssigkeit eingetaucht. Durch Öffnen des Hahnes $H_1$ läßt man vorsichtig Wasser aus dem Vorratsgefäß in das Manometer übertreten. Dabei wird die Luft zwischen dem rechten Meniskus des Wassers im Manometer und der Kapillare zusammengedrückt. Der auftretende Druck ergibt sich aus der Höhendifferenz $h_1$ zwischen den beiden Wassermenisken. Man beobachtet eine

ständige Vergrößerung dieses Druckes. Unmittelbar vor dem Heraustreten der ersten Luftblasen aus der Kapillare erreicht der Druck seinen höchsten Wert. Der Durchmesser der aus der Kapillare austretenden Blasen entspricht dem Kapillarendurchmesser, der meist empirisch durch Messungen an einer Flüssigkeit genau bekannter Oberflächenspannung ermittelt wird. Der maximale, durch $h_1$ gegebene Druckwert $p_{\max}$ setzt sich aus dem durch (28.9) definierten Kapillardruck $p_\sigma$ und dem hydrostatischen Druck $p_{\text{hydr}}$ der zu überwindenden Flüssigkeitssäule zusammen. Für die Höhe dieser Flüssigkeitssäule kann bei genügend kleinem Kapillarenradius $r$ ohne merklichen Fehler die Eintauchtiefe $h$ der Kapillare in die Flüssigkeit gesetzt werden. Daraus ergibt sich

$$p_{\max} = p_\sigma + p_{\text{hydr}} = \frac{2\sigma}{r} + \varrho \cdot h \cdot g \qquad (10)$$

und

$$\sigma = \frac{r}{2}\,(p_{\max} - \varrho \cdot h \cdot g) \qquad (11)$$

($\varrho$ = Dichte der Flüssigkeit;
$g$ = Erdbeschleunigung).

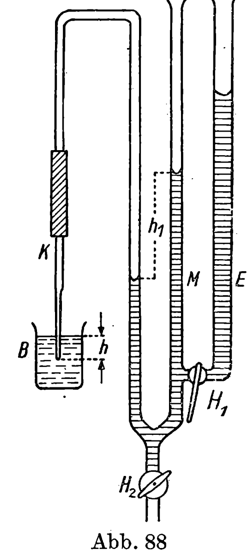


Abb. 88
Blasendruckmethode

Im Falle kleiner Tröpfchen sind die Voraussetzungen der Überlegungen des § 24 vollständig erfüllt. Ein Flüssigkeitsvolumen steht unter einem Druck $p$ und mit seinem Dampf im Gleichgewicht, der nicht unter diesem zusätzlichen Druck steht. Es ergibt sich, daß der Dampfdruck kleiner Tröpfchen gegenüber dem Dampfdruck ebener Oberflächen erhöht sein muß. Die Dampfdruckerhöhung berechnet sich ohne weiteres mit Hilfe von Formel (24.33) zu

$$\ln\frac{p}{p_0} = \frac{v_1^{\text{fl}}}{RT}\cdot\frac{2\sigma}{r}. \qquad (12)$$

Diese Formel wird gewöhnlich noch wie folgt vereinfacht

$$\ln\frac{p_0 + p}{p_0} = \ln\left(1 + \frac{\Delta p}{p_0}\right) \approx \frac{\Delta p}{p_0}, \quad \frac{\Delta p}{p_0} = \frac{v_1^{\text{fl}}}{RT}\cdot\frac{2\sigma}{r}. \qquad (13)$$

Kleine Tröpfchen sind also größeren Tröpfchen und ebenen Flüssigkeitsoberflächen gegenüber instabil. Sie gehen durch isotherme Destillation in die größeren Tröpfchen über, wobei der Dampfdruckunterschied zwischen kleinen Tröpfchen und großen Tröpfchen noch dazu bei fortschreitender isothermer Destillation zunimmt. Die Arbeit, die hierbei geleistet wird, kann jedoch einfach als Oberflächenarbeit $\sigma \cdot df$ berechnet werden. Wenn sich aus übersättigtem Dampf an sogenannten Keimen zunächst sehr kleine Tröpfchen ausscheiden, so bedarf

es hierzu einer erheblichen Übersättigung des Dampfes. Dies ist der Grund dafür, daß selbst bei Vorhandensein einer genügenden Zahl von Kondensationskeimen die tröpfchenförmige Ausscheidung einer Flüssigkeit aus ihrem übersättigten Dampf nur sehr langsam vor sich geht. Sind jedoch große Keime vorhanden oder sogar eine Wand, an der die Kondensation erfolgen kann, so geht die Ausscheidung bereits bei geringen Übersättigungen schnell vor sich. Der erhöhte Druck in kleinen Tröpfchen bewirkt bei Wasser auch eine Herabsetzung des Schmelzpunktes, so daß aus übersättigtem Wasserdampf unter 0° C flüssige Tröpfchen ausgeschieden werden. Die Schmelzpunktserniedrigung in Tröpfchen ist ebenso groß und in der gleichen Weise berechenbar wie die Schmelzpunktserniedrigung von Lösungen, deren osmotischer Druck ebenso groß ist wie der Oberflächendruck der Tröpfchen. Diese Zusammenhänge gehen ohne weiteres aus den bisherigen Darlegungen hervor.

d) *Der Gibbssche Satz über die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration.* Wir betrachten wiederum die Grenzfläche zwischen flüssiger Phase und Gasphase. Wie bereits dargelegt, beruht die Entstehung der Oberflächenspannung darauf, daß zur Überführung von Molekülen aus dem Innern der flüssigen Phase in die Phasengrenzfläche Arbeit geleistet werden muß. Wir können also die gesamte Phasengrenzfläche als eine Art selbständiger Phase ansehen, in welcher sich die Moleküle unter ganz bestimmten Bedingungen befinden, die wesentlich von den Bedingungen des Phaseninnern der flüssigen und der Gasphase abweichen.

Wir betrachten der Einfachheit halber ein binäres System, ein System also, das aus zwei verschiedenen Verbindungen besteht. Im Gleichgewicht müssen wiederum die chemischen Potentiale überall gleich groß sein. Da zur Überführung von Molekülen aus dem Phaseninnern in die Grenzfläche ein Arbeitsbetrag geleistet werden muß, der für die beiden verschiedenen Molekülarten der Mischung im allgemeinen verschieden ist, wird das Mischungsverhältnis der beiden Komponenten in der Grenzfläche von dem Mischungsverhältnis in der flüssigen Phase abweichen. Dies beruht also einfach darauf, daß je nach der Größe der zur Überführung eines Mols in die Grenzfläche erforderlichen (reversiblen isothermen) Arbeit das chemische Grundpotential beider Stoffe in der Phasengrenzfläche um einen verschieden großen Betrag gegenüber dem Grundpotential der Stoffe in der flüssigen (bzw. Gasphase) verändert ist. Finden wir einen Stoff in der Grenzfläche mit höherer Konzentration als im Phaseninnern, so nennen wir ihn kapillaraktiv.

Wir führen jetzt folgendes Experiment durch. Wir benutzen einen Flüssigkeitstropfen von einer solchen Form, die es ermöglicht, sowohl die Molzahl, die in einem Tropfen enthalten ist, zu vergrößern, ohne daß sich die Oberfläche dabei verändert, wie auch die Oberfläche zu verändern, ohne daß sich die Molzahl verändert. Dies ist bei jedem von der Kugelform abweichenden Tropfen möglich. Besitzt der Tropfen z. B. rotationsellipsoidale[1]) Form, so können wir sein Volumen vergrößern, ohne daß sich die Oberfläche verändert, wenn wir gleich-

[1]) Ein Rotationsellipsoid ist ein Körper, der durch Drehung einer Ellipse um eine ihrer Achsen erzeugt wird.

zeitig das Verhältnis zwischen großer und kleiner Achse des Ellipsoides verkleinern. Andererseits können wir die Oberfläche vergrößern, ohne das Volumen zu ändern, indem wir nur das Verhältnis zwischen großer und kleiner Achse vergrößern. Selbstverständlich können wir auch an Stelle eines rotationsellipsoidischen Tropfens jede andere Tropfenform wählen, die von der Kugelgestalt abweicht, da die Kugel derjenige Körper ist, der bei einem gegebenen Volumen die kleinste Oberfläche besitzt. Mit einem solchen Tropfen wird folgendes vorgenommen:

1. Bei konstanter Oberfläche vergrößern wir die Molzahl $n_a$ des kapillaraktiven Bestandteiles im Tropfen um den Betrag $dn_a$. Dabei wird die Arbeit $\mu_a \cdot dn_a$ geleistet. Da hierdurch auch die Konzentration des kapillaraktiven Stoffes in der Grenzfläche zunimmt, ändert sich deshalb auch die Oberflächenspannung, und zwar um den Betrag $d\sigma$. Sodann wird bei konstanter Molzahl $(n_a + dn_a)$ die Oberfläche um den Betrag $df$ vergrößert. Hierbei wird von der Oberflächenspannung die Arbeit $(\sigma + d\sigma) df$ geleistet, insgesamt also

$$dA_1 = \mu_a dn_a + (\sigma + d\sigma)\, df. \tag{14}$$

2. Die Oberfläche wird diesmal um $df$ vergrößert unter Aufwendung der Arbeit $\sigma \cdot df$. Dabei ändert sich infolge der positiven Absorption das chemische Potential $\mu_a$ der aktiven Komponente im Phaseninnern um den Betrag $d\mu_a$, da ja bei Verkleinerung der Oberfläche ohne Änderung der Molzahl mehr Moleküle der aktiven Komponente als Moleküle der inaktiven Komponente aus der Grenzfläche in das Innere der Phase übertreten müssen. Sodann wird bei konstanter Oberfläche die Molzahl um den Betrag $dn_a$ vergrößert. Hierbei wird die Arbeit geleistet

$$(n_a + dn_a)\, d\mu_a, \tag{15}$$

insgesamt also

$$dA_2 = \sigma df + (\mu_a + d\mu_a)\, dn_a. \tag{16}$$

In beiden Fällen sind wir – auf verschiedenen Wegen – vom gleichen Ausgangszustand zum gleichen Endzustand gelangt. Da die reversible isotherme Arbeit vom Wege unabhängig ist, gilt

$$dA_1 = dA_2. \tag{17}$$

Aus (28.14) und (28.15) folgt also sofort

$$d\sigma \cdot df = d\mu_a \cdot dn_a \tag{18}$$

oder auch

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial n_a}\right)_f = \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial f}\right)_{n_a} \quad \text{(Gibbsscher Satz)}. \tag{19}$$

Wir können zu Formel (28.19) auch kürzer wie folgt gelangen: Betrachten wir die Änderung des Gibbsschen Potentials $G$ unseres nichtkugeligen Tropfens, so setzt sich diese offenbar aus zwei Teilen zusammen, die unabhängig voneinander sind, nämlich

$$dG = \sigma df + \mu_a dn_a. \tag{20}$$

Durch (28.20) wird nichts weiter zum Ausdruck gebracht, als daß $G$ geändert werden kann, indem man sowohl $f$ bei konstantem $n_a$ wie unabhängig davon auch $n_a$ bei konstantem $f$ ändert. Die gesamte Änderung des GIBBSschen Potentials ist dann gleich der Summe der beiden Produkte: $\sigma \cdot df$ und $\mu_a \cdot dn_a$. (28.20) ist ein vollständiges Differential, auf welches der SCHWARZsche Satz angewendet werden kann, wodurch wir direkt erhalten

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial n_a}\right)_f = \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial f}\right)_{n_a}. \tag{21}$$

Aus (28.20) folgt also ohne weiteres die Beziehung (28.19). In der vorhergehenden Beweisführung wurde angenommen, daß die in der Grenzfläche angereicherten kapillaraktiven Moleküle aus dem Innern der flüssigen Phase kommen. Es ist aber auch möglich, daß diese Moleküle aus der Gasphase stammen. Dann gilt (28.19) einfach für die $\mu_a$ und $n_a$ der Gasphase. Die Gleichung (28.19) hat die folgende konkrete Bedeutung: Wenn $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial n_a}\right)_f$ negativ ist, so bedeutet dies, daß die Oberflächenspannung mit zunehmender Konzentration des aktiven Stoffes abnimmt. Nach (28.19) ist dann auch $\left(\frac{\partial \mu_a}{\partial f}\right)_{n_a}$ negativ, d.h., bei konstanter Molzahl nimmt mit zunehmender Oberfläche das chemische Potential des aktiven Stoffes ab. Dies heißt aber, daß sich mit wachsender Oberfläche die Konzentration des aktiven Stoffes im Innern der flüssigen Phase verringert. Und dies wiederum ist nur möglich, wenn die Konzentration des aktiven Stoffes in der Grenzfläche größer ist als in der homogenen Phase, das heißt, wenn der Stoff – wie vorausgesetzt wurde – kapillaraktiv ist.

Wenn man gleichzeitig die Molzahl des aktiven Stoffes und die Oberfläche vergrößert, und zwar so, daß gerade das Gleichgewicht erhalten bleibt, also $\mu_a$ konstant bleibt, so wandert eine bestimmte Menge Mole aktiven Stoffes $dn_a$ bei jeder Oberflächenvergrößerung um $df$ in die Oberfläche. Die je Oberflächeneinheit in die Oberfläche eintretende Menge aktiven Stoffes nennt man deren Oberflächenkonzentration, welche also ist

$$\left(\frac{\partial n_a}{\partial f}\right)_{\mu_a} = -c_\sigma. \tag{22}$$

Das negative Vorzeichen erklärt sich daraus, daß $dn_a$ bei oberflächenaktiven Stoffen stets das entgegengesetzte Vorzeichen von $df$ haben muß. Nach (28.19) gilt aber auch

$$\left(\frac{\partial n_a}{\partial f}\right)_{\mu_a} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_a}\right)_f = -c_\sigma. \tag{23}$$

Da allgemein gilt

$$\mu_a = {}^0\mu_a + RT \ln x_a, \tag{24}$$

also bei konstanter Temperatur und konstantem Druck (${}^0\mu_a = \text{const}$)

$$d\mu_a = RT\, d \ln x_a, \tag{25}$$

folgt aus (28.23)

$$\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\ln x_a}\right)_f = -c_\sigma. \tag{26}$$

Auf Grund von (28.26) läßt sich also jederzeit $c_\sigma$ bestimmen, wenn man die Oberflächenspannung als Funktionen von $\ln x_a$ aufzeichnet. Die Neigung der

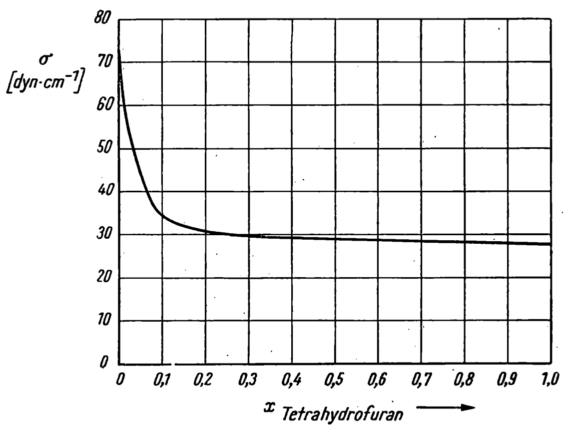



Abb. 89a

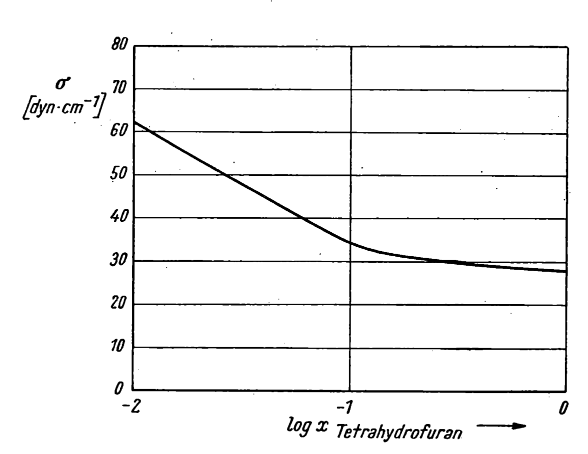



Abb. 89b. Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung und Oberflächenkonzentration

Tangente an diese Kurve ist in jedem Punkt $-R \cdot T \cdot c_\sigma$ (siehe Abbildung 89). Empirisch wurde gefunden, daß sich die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von $x_a$ bei kleinen Werten von $x_a$ durch eine Funktion der folgenden Art

wiedergeben läßt:

$$\sigma = \sigma_0 - a \log(1 + b\,x_a). \tag{27}$$

(28.27) ergibt differenziert

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_a}\right) = -\frac{0{,}4343\,ab}{1 + b\,x_a}. \tag{28}$$

Da nach (28.26) gilt

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln x_a}\right)_f = x_a \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_a}\right)_f = -R\,T\,c_\sigma, \tag{29}$$

ergibt sich

$$c_\sigma = \frac{1}{R\,T}\,x_a\,\frac{0{,}4343\,ab}{1 + b\,x_a} = \frac{0{,}4343\,a}{R\,T}\left(\frac{x_a}{\frac{1}{b} + x_a}\right). \tag{30}$$

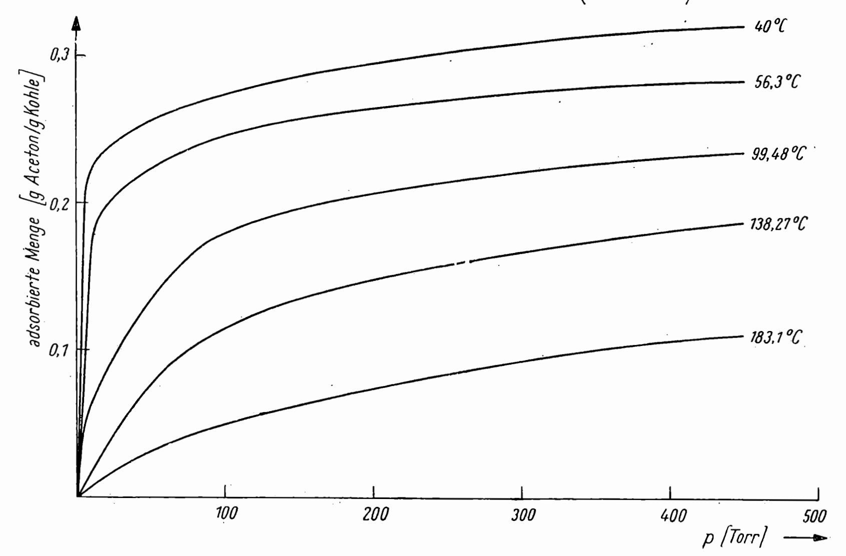



Abb. 90. LANGMUIRsche Adsorptionsisotherme

Setzen wir

$$A = \frac{0{,}4343\,a}{R\,T}, \tag{31}$$

so erhalten wir

$$c_\sigma = A\,\frac{x_a}{\frac{1}{b} + x_a}. \tag{32}$$

Dies ist die LANGMUIRsche *Adsorptionsisotherme* (siehe Abbildung 90). Gewöhnlich setzt man an Stelle der Molenbrüche die Konzentration ein, wobei

sich entsprechend geänderte Werte für $A$ und $b$ ergeben. Dies ist nur im Bereich kleiner $x_a$ exakt. Die Konstante $A$ ist die Sättigungskonzentration. Denn die Oberflächenkonzentration wird gleich $A$, wenn $x_a$ groß gegen $1/b$ wird. Die Oberflächenkonzentration nähert sich also mit steigendem $x_a$ asymptotisch dem Wert $A$ (Sättigung der Oberfläche mit den oberflächenaktiven Stoffen). Für sehr kleine $x_a$ kann man $x_a$ gegen $1/b$ im Nenner vernachlässigen und erhält

$$c_\sigma = A \cdot x_a\,. \tag{33}$$

Das heißt, die Konzentration in der Grenzfläche ist der Konzentration im Innern proportional. Das ist das HENRYsche Gesetz.

Die LANGMUIRsche Isotherme wie auch die ihr zugrunde liegenden Gleichungen (28.26) und (28.27) gelten auch für die Adsorption aus der Gasphase. Man setzt dann an Stelle der Molenbrüche in der Gasphase die Partialdrücke des aktiven Stoffes in der Gasphase.

Auch die Adsorption von gelösten Stoffen an festen Adsorbenten (z.B. von Essigsäure aus wäßriger Lösung an Aktivkohle) kann durch die LANGMUIRsche Adsorptionsisotherme beschrieben werden. An Stelle der Molenbrüche pflegt man hierbei mit molaren oder Gewichtskonzentrationen zu rechnen. Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist aber besser, wenn man an Stelle der LANGMUIRschen eine von FREUNDLICH empirisch gefundene Isotherme verwendet

$$c_\sigma = a \cdot x_a^{1/n}. \tag{34}$$

Die Konstante $a$ hängt im allgemeinen von der Natur und der Oberflächenspannung des Adsorbens ab. $1/n$ heißt oftmals „Adsorptionsexponent" und hat einen Zahlenwert von 0,2 bis 1. Die FREUNDLICHsche Adsorptionsisotherme gilt sowohl für die Adsorption aus dem Gasraum (in diesem Falle pflegt man die Molenbrüche durch die Partialdrücke zu ersetzen, wobei nur die Konstante $a$ ihren Wert ändert) als auch für die Adsorption aus einer Lösung ($x_a$ wird durch die Konzentration ausgedrückt).

Die Konzentration $c_\sigma$ läßt sich bei Adsorption an einer festen Oberfläche nicht mehr auf die Flächeneinheit beziehen, da feste Oberflächen stark zerklüftet zu sein pflegen. Man versteht daher unter $c_\sigma$ die pro Gramm Adsorbens adsorbierte Menge des Adsorbates.

Adsorptionsmethoden spielen in der modernen präparativen und analytischen Chemie eine überragende Rolle. Im folgenden soll eine von dem Russen ZWET entwickelte Methode, die Chromatographie, beschrieben werden.

Ein langes Glasrohr wird mit einem geeigneten Adsorbenten, z.B. Puderzucker, Aluminiumoxyd, Zellulose u.a., gefüllt (siehe Abbildung 91). Man gießt darauf die Lösung z.B. zweier Stoffe. Die gelösten Substanzen werden zunächst am oberen Ende der Säule adsorbiert. Anschließend wäscht man mit reinem Lösungsmittel nach und kann nun, falls die beiden gelösten Substanzen gefärbt sind, erkennen, wie die Adsorptionszone zu wandern beginnt. Dabei spaltet sie sich in zwei Zonen auf, entsprechend der Anzahl der gelösten Komponenten (Abbildung 92). Man nennt diesen Vorgang „Entwickeln". Man läßt die Zonen durch die Kolonne hindurchwandern und kann sie getrennt auffangen. Die Verschiedenheit der Wanderungsgeschwindigkeiten beruht im wesentlichen auf den Ver-

schiedenheiten der Adsorptionsisothermen der beiden Substanzen an dem Adsorbens. Wenn man nämlich in eine Lösung mit z. B. zwei verschiedenen gelösten Komponenten ein Adsorptionsmittel eintaucht, so wird in erster Linie der Stoff adsorbiert, dessen $A$-Wert (Gleichung 28.32) am größten ist. Der andere Stoff wird nur in ganz geringem Maße adsorbiert. Die beiden Komponenten ließen sich also dadurch trennen, daß man abwechselnd adsorbieren (das Adsorptionsmittel eintauchen) und desorbieren (herausnehmen und auswaschen) läßt. Bei der chromatographischen Adsorption werden die Adsorptions- und Desorptionsakte gleichsam viele Male nacheinander wiederholt, ähnlich wie man in einer Rektifikationskolonne die Akte des Kondensierens und Verdampfens viele Male wiederholt.

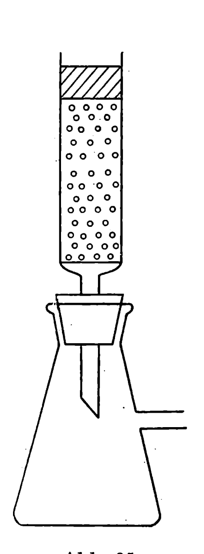


Abb. 91
Chromatographische Säule

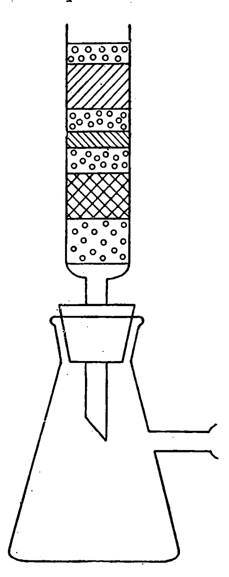


Abb. 92. „Entwicklung“ einer Chromatographie

Auf diese Art und Weise kommt eine außerordentlich wirksame Trennung zustande. Mit Hilfe dieser Methode hat man nicht nur die seltenen Erden schnell und quantitativ voneinander trennen können, sondern es wurden sogar die bei der Uranspaltung in einem Uranbrenner entstehenden Spaltprodukte, in denen sich etwa 40 verschiedene Elemente vom Zink bis zum Hafnium befinden, quantitativ voneinander getrennt.

Zwet hat diese Methode zuerst zur Trennung von Chlorophyll *a* und *b* verwandt, also zweier gefärbter Substanzen. Daher stammt die heute nur noch aus historischen Gründen gerechtfertigte Bezeichnung „chromatographische Adsorption“. Im allgemeinsten Fall kann man die Aufspaltung in einzelne Zonen nach der Entwicklung dadurch erfassen, indem man das Adsorbens aus dem Glasrohr herausstößt und die so erhaltene Säule in einzelne Scheiben zerschneidet. Die Scheiben werden dann einzeln extrahiert und der Extrakt analysiert.

Zum Glück läßt sich aber dieses umständliche Verfahren in den meisten Fällen umgehen. Farblose Substanzen können entweder durch Farbreaktionen sichtbar gemacht werden (z. B. Aminosäuren mit Ninhydrinlösung) oder sie fluoreszieren oder absorbieren

tten (z. B. kondensierte Aromaten) oder aber sie können radioal

*ung auf Oberflächen.* Die Verringerung der Oberfläche
lächenaktive Stoffe kann man mit Hilfe einer von LAN
Waage direkt messen (Abbildung 93). Die LANGMUIRS

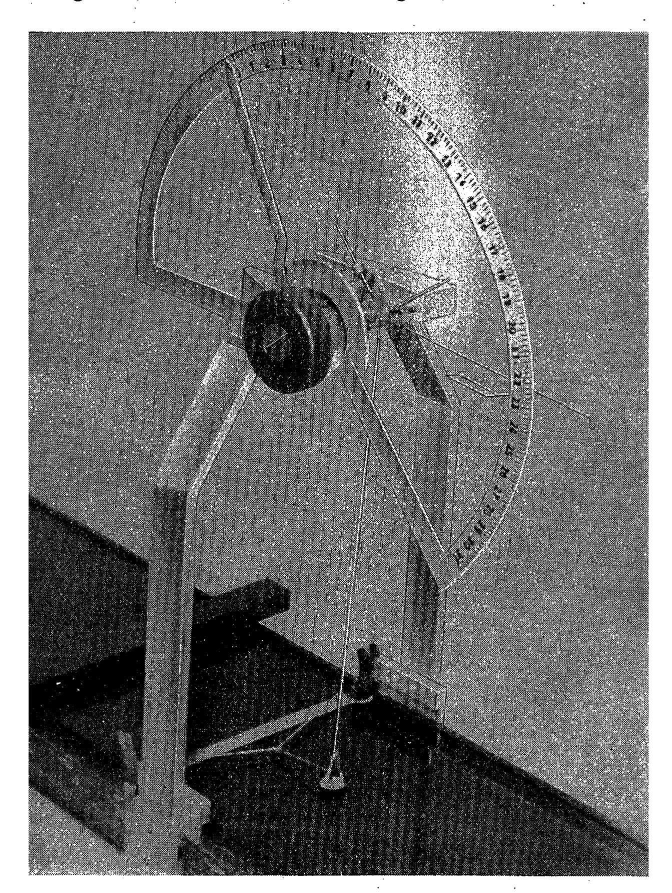


Abb. 93 a LANGMUIRsche Waage

einem langen rechteckigen Trog, auf dem das nicht
wimmt. Das Floß ist mit den Trogwänden durch flex
rzug nichtbenetzend gemachte Metallfolie oder durch in
che schwimmende Haare verbunden, so daß durch da
ler den Trog füllenden Flüssigkeit in zwei Teile geteilt. V
spannung in beiden Troghälften gleich groß, so heben s

das Floß wirkenden Kräfte gerade auf. Wenn aber die Oberflächenspannung auf einer der beiden Oberflächenhälften herabgesetzt ist, so wird eine entsprechende Kraft

$$K = (\sigma_0 - \sigma)\, l \tag{35}$$

auf das Floß ausgeübt, wenn $l$ die Länge des Floßes ist. Mit Hilfe einer Torsionswaage, die mit dem Floß verbunden ist, kann man die von der Oberflächenspannung auf das Floß wirkende Kraft genau kompensieren, so daß das Floß in

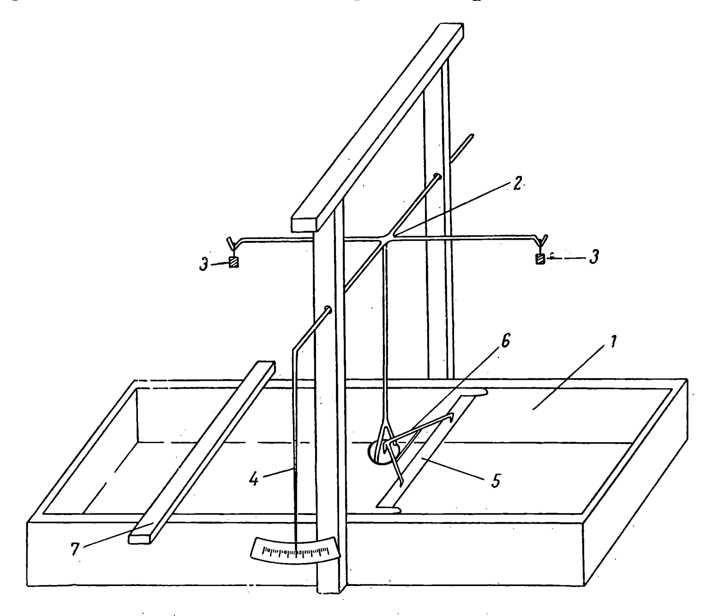



Abb. 93 b. LANGMUIRsche Waage, schematisch

seiner Ruhelage liegenbleibt. Auf diese Weise ist also die Differenz der Oberflächenspannungen auf beiden Seiten des Floßes direkt meßbar. Da das Floß auf diejenige Seite gezogen wird, wo die Oberflächenspannung größer ist, bewegt sich also das Floß so, als ob von der Lösung, deren Oberflächenspannung verringert ist, ein Druck auf das Floß ausgeübt wird. Diesen Druck nennt man den Oberflächendruck. Er ist also

$$p_\sigma = \sigma_0 - \sigma. \tag{36}$$

Nach der Formel (28.27) ergibt sich

$$p_\sigma = \sigma_0 - \sigma = a \cdot 0{,}4343 \ln (1 + b\, x_a). \tag{37}$$

Für kleine $b \cdot x_a$ gilt also

$$p_\sigma = 0{,}4343\, a b\, x_a. \tag{38}$$

Für kleine $b \cdot x_a$ gilt aber auch nach (28.30)

$$c_\sigma = \frac{1}{RT}\,0{,}4343\,a\,b\,x_a, \tag{39}$$

das heißt, es ergibt sich

$$p_\sigma = c_\sigma \cdot RT. \tag{40}$$

Setzt man

$$c_\sigma = \frac{n_{af}}{f}, \tag{41}$$

so folgt

$$p_\sigma \cdot f = n_{af} \cdot RT. \tag{42}$$

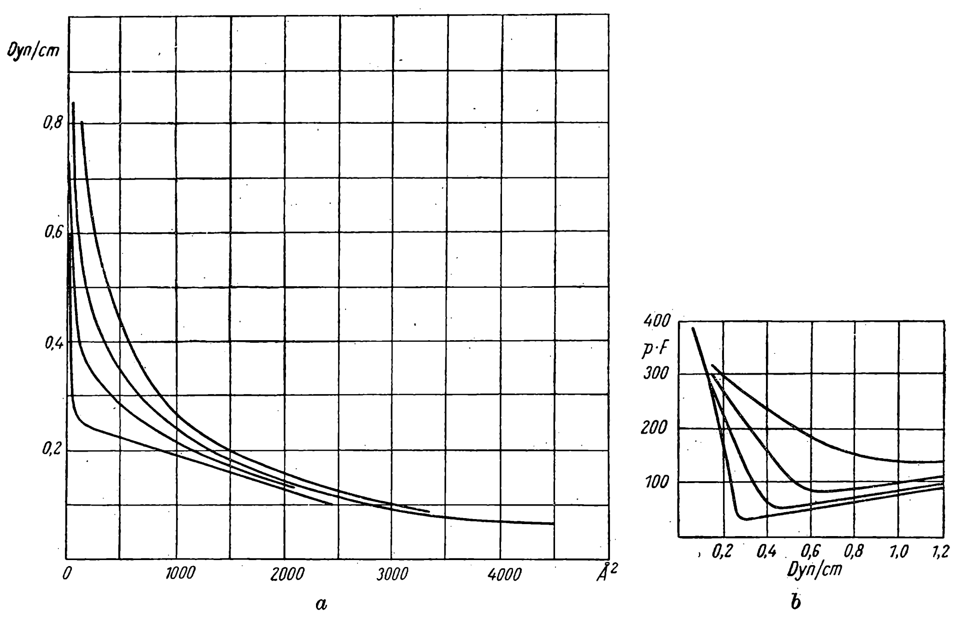



Abb. 94. $p$-$f$-Isothermen nach Messungen mit der LANGMUIRschen Waage

(28.42) ist völlig identisch mit dem Gasgesetz: An Stelle von $v$ tritt $f$, d.h. die Größe der verfügbaren Grenzfläche. $n_{af}$ ist ganz analog die Zahl der Mole der aktiven Substanz innerhalb dieser Grenzfläche. Es ist interessant, daß bei direkten Messungen nicht nur diese Form des idealen Gasgesetzes bestätigt wird, sondern daß bei vielen Stoffen auch der VAN DER WAALSschen Gleichung entsprechende Funktionen zwischen $p$ und $f$ erhalten werden (siehe Abbildung 94). Demnach befinden sich die oberflächenaktiven Moleküle in der Grenzfläche im Zustand eines zweidimensionalen Gases bzw. auch einer zweidimensionalen Flüssigkeit. Bei bestimmten Stoffen hat man sogar festgestellt, daß sie feste

Grenzflächenfilme bilden. Die Abhängigkeit des Oberflächendruckes $p_\sigma$ von $f$ läßt sich direkt mit Hilfe der LANGMUIRschen Waage messen. Man kann nämlich durch Verschieben eines über den Trog gelegten Bügels, der die Flüssigkeitsoberfläche berührt, die Größe von $f$ beliebig verändern. Die Bewegung des Bügels entspricht völlig der Bewegung eines Kolbens in einem Zylinder.

f) *Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung. Parachor.* Die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten nimmt mit steigender Temperatur folgendermaßen ab:

$$\sigma = k(T'_K - T). \tag{43}$$

Darin ist $k$ eine stoff- und schwach temperaturabhängige Konstante, während $T'_K$ eine Temperatur darstellt, die nur wenige Grade unterhalb der kritischen Temperatur der betreffenden Flüssigkeit liegt, so daß man mit ausreichender

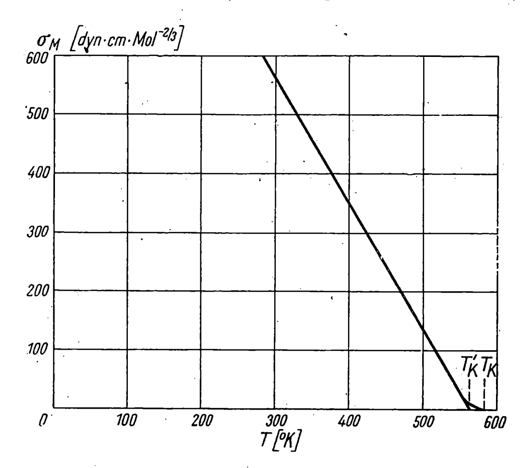



Abb. 95. Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung

Genauigkeit $T'_K \approx T_K$ setzen kann. Damit gibt (28.43) die Tatsache richtig wieder, daß am kritischen Punkt, d.h. beim Übergang der betreffenden Flüssigkeit in den Gaszustand und dem damit verbundenen Verschwinden der Grenzfläche flüssig/gasförmig die Oberflächenspannung Null wird (siehe Abbildung 95).

Der formelmäßige Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Temperatur führt zu einem bemerkenswerten Ergebnis, wenn man die Oberflächenspannung auf eine Oberfläche bezieht, in der sich immer die gleiche Anzahl von Flüssigkeitsmolekülen befindet. Das wird durch Verbindung des Begriffs der Oberflächenspannung mit dem Molbegriff erreicht. Im Molvolumen $v$ sind $N_L$ Moleküle vorhanden. Setzt man einen würfelförmigen Bau der Moleküle voraus, so nimmt jedes einzelne Molekül einen Raum von $v/N_L$ ein und beansprucht damit eine Fläche von $(v/N_L)^{2/3}$. Auf die Flächeneinheit entfallen dann $(N_L/v)^{2/3}$ Moleküle. Daraus folgt, daß sich in der Fläche $v^{2/3}$ immer die gleiche Molekülzahl $N_L^{2/3}$ befinden muß. Bezieht man die Oberflächenspannung

jeweils auf eine Fläche von $v^{2/3}$, so gelangt man zur Definition der *molekularen Oberflächenspannung* $\sigma_M$

$$\sigma_M = \sigma \cdot v^{2/3}. \tag{44}$$

Da die molekulare Oberflächenspannung denjenigen Arbeitsbetrag darstellt, der für die Überführung von jeweils $N_L^{2/3}$ Molekülen einer Flüssigkeit in die Flüssigkeitsoberfläche aufgewendet werden muß, gestattet sie es, die Oberflächeneigenschaften verschiedener Flüssigkeiten exakt miteinander zu vergleichen. Führt man an Stelle von $\sigma$ in (28.43) $\sigma_M$ ein, so ergibt sich der lineare Zusammenhang

$$\sigma_M = k \cdot v^{2/3} (T'_K - T) = k_\sigma (T'_K - T). \tag{45}$$

Die Konstante $k_\sigma = k \cdot v^{2/3}$, die, wie aus (28.45) durch Differenzieren abzuleiten ist, gleich dem negativen Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenspannung ist $\left(k_\sigma = -\frac{\partial \sigma_M}{\partial T}\right)$, hat nach G.v. Eötvös für viele nicht assoziierte Flüssigkeiten etwa den gleichen Wert von $k_\sigma = 2{,}1$ erg/Grad. Daraus ist zu schließen, daß in all diesen Flüssigkeiten weitgehend ähnliche Bindungsverhältnisse vorliegen müssen. Umgekehrt deutet eine starke Abweichung des Wertes von $k_\sigma$ auf das Vorhandensein von Molekülassoziationen oder Moleküldissoziationen hin. So ergeben sich z.B. für die stark assoziierten Flüssigkeiten Alkohol und Wasser für $k_\sigma$ Werte von 1,08 bzw. etwa 1,1 erg/Grad.

Zu einer theoretischen Deutung des gleichartigen Verhaltens einer Reihe von Flüssigkeiten gelangt man auf Grund des Theorems der übereinstimmenden Zustände (vgl. Seite 45). Dividiert man (28.45) durch die mittlere kinetische Energie eines Mols beim kritischen Punkt $E_{\text{krit}} = 3/2\, R T_K$ (vgl. Seite 20), einem Energiebetrag, der für den übereinstimmenden Zustand aller Flüssigkeiten (bzw. Gase) am kritischen Punkt charakteristisch ist, so gelangt man zu der Beziehung

$$\frac{\sigma_M}{\frac{3}{2} R T_K} = \frac{k\, v^{2/3}}{\frac{3}{2} R} \left(\frac{T'_K}{T_K} - \frac{T}{T_K}\right). \tag{46}$$

Nimmt man $T'_K \approx T_K$ an und führt die reduzierte Temperatur $\Theta = T/T_K$ ein, so geht (28.46) über in

$$\frac{\sigma_M}{\frac{3}{2} R T_K} = \frac{k\, v^{2/3}}{\frac{3}{2} R} (1 - \Theta). \tag{47}$$

Nach (28.47) sollte das Verhältnis $\frac{\sigma_M}{3/2\, R T_K}$ einzig und allein eine Funktion der reduzierten Temperatur sein. Nach der Eötvösschen Regel, die für eine ganze Reihe von Flüssigkeiten einen übereinstimmenden Wert für $k_\sigma = k \cdot v^{2/3}$ ergibt, ist diese Forderung bei diesen Flüssigkeiten weitgehend erfüllt, so daß hier

das Theorem der übereinstimmenden Zustände als hinlänglich gültig angesehen werden kann.

Im Gegensatz zu der temperaturabhängigen molekularen Oberflächenspannung definierte SUGDEN durch

$$P = v \cdot \sigma^{1/4} \tag{48}$$

eine als *Parachor* $P$[1]) bezeichnete Größe, die weitgehend temperaturunabhängig ist. Der Parachor einfacher chemischer Verbindungen ergibt sich additiv aus den Atomparachoren der beteiligten Atome. Bei komplizierteren Bindungen müssen ähnlich wie bei den Atomrefraktionen Bindungsinkremente zur Korrektur herangezogen werden.

Mit der EÖTVÖSschen Regel und der Tatsache, daß der Parachor $P$ nicht von der Temperatur abhängt, haben wir zwei Gesetze in der Hand, die uns gestatten, die Temperaturabhängigkeit von $\sigma$ und $v$ einzeln zu ermitteln. Die beiden Gleichungen

$$\sigma\, v^{2/3} = k_\sigma (T_k - T), \tag{49}$$

$$\sigma^{1/4}\, v = P \tag{50}$$

genügen zur Bestimmung der beiden Unbekannten $\sigma$ und $v$. (Die Temperaturunabhängigkeit von $P$ kann man sich übrigens anschaulich wie folgt klarmachen: $\sigma$ nimmt mit wachsender Temperatur ab, $v$ nimmt mit wachsender Temperatur zu, aber langsamer, als $\sigma$ abnimmt. $\sigma \cdot v$ nimmt also mit wachsender Temperatur immer noch ab, wenn aber die Änderungsgeschwindigkeit von $\sigma$ durch Ziehen der 4. Wurzel genügend gedämpft wird, so wird $\sigma^{1/4} v$ gerade temperaturunabhängig.) Elimination von $v$ liefert

$$\sigma = \frac{k_\sigma^{6/5}}{P^{4/5}} (T_k - T)^{6/5}. \tag{51}$$

Damit haben wir die explizite Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur, die weniger einfach ist als die der molekularen Oberflächenspannung. Die Elimination von $\sigma$ führt dagegen zu einer thermischen Zustandsgleichung für Flüssigkeiten (wenigstens hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit, aber die Druckabhängigkeit ist ja, wie wir uns früher überlegt haben, sowieso meist unerheblich):

$$v = \left(\frac{P^4/k_\sigma}{T_k - T}\right)^{3/10}. \tag{52}$$

Übersichtlicher ist die Formel für den Ausdehnungskoeffizienten $\alpha$, die sich aus (28.52) ergibt

$$\alpha = \frac{0{,}3}{T_k - T}. \tag{53}$$

---

[1]) Griechisch choros = der Raum.

(28.53) ist als Regel bei vielen Flüssigkeiten mit erträglicher Genauigkeit erfüllt. Nehmen wir dazu noch den Ausdehnungskoeffizienten der idealen Gase $\alpha = \frac{1}{T}$ und den Ausdehnungskoeffizienten der Festkörper (vor allem der Metalle) nach der *ersten Grüneisenschen Regel:*

$$\alpha = \frac{0{,}07}{T_e} \tag{54}$$

(worin $T_e$ den Schmelzpunkt bedeutet), so besitzen wir einen leicht merkbaren Überblick über das Verhalten der Stoffe bei der thermischen Ausdehnung und können die Größenordnung von $\alpha$ bei den verschiedenen Aggregatzuständen gegeneinander abschätzen.

Man sieht durch Vergleich der drei Formeln nochmals deutlich, daß sich, wie schon früher (Seite 35) bemerkt wurde, die Gase und die kondensierten Stoffe in der thermischen Ausdehnung gar nicht so wesentlich unterscheiden (im Gegensatz zur Kompressibilität).

Die Definitionsgleichung für den Parachor (28.50), also auch die aus ihr gezogenen Folgerungen [(28.51) bis (28.53)] verlieren ihre Gültigkeit in der Nähe des kritischen Punktes. Hier müssen wir statt Gleichung (28.50) genauer setzen

$$P = \frac{M\,\sigma^{1/4}}{\varrho_{\text{fl}} - \varrho_g}. \tag{55}$$

(Der Leser bestimme jetzt $\sigma$ und $v$ in ihrer Temperaturabhängigkeit, wobei er in (28.55) für $\varrho_g$ die Dichte idealer Gase einsetzen möge.)

## *Naturkonstanten*

| | | |
|---|---|---|
| Lichtgeschwindigkeit | $c = 2{,}9979 \cdot 10^{10}$ | cm/sec |
| Plancksches Wirkungsquantum | $h = 6{,}6238 \cdot 10^{-27}$ | erg · sec |
| Boltzmannkonstante | $k = 1{,}3806 \cdot 10^{-16}$ | erg/grad |
| | $= 3{,}2990 \cdot 10^{-24}$ | cal/grad |
| Elementarladung | $e_0 = 4{,}8022 \cdot 10^{-10}$ | $\mathrm{cm}\sqrt{\mathrm{dyn}}$ |
| | $= 1{,}6019 \cdot 10^{-19}$ | Coul |
| Loschmidtsche Zahl | $N_L = 6{,}0238 \cdot 10^{23}$ | $\mathrm{Mol}^{-1}$ |
| Gaskonstante | $R = 8{,}3144 \cdot 10^{7}$ | erg/grad · Mol |
| | $= 1{,}9872$ | cal/grad · Mol |
| | $= 8{,}2054 \cdot 10^{-2}$ | l · atm/grad · Mol |
| | $R \cdot \ln 10 = 4{,}576$ | cal/grad · Mol |
| Faradaykonstante | $F = 9{,}6493 \cdot 10^{4}$ | Coul/Mol |
| Normfallbeschleunigung (herrscht etwa unter 45° geographischer Breite) | $g = 9{,}8067 \cdot 10^{2}$ | $\mathrm{cm/sec^2}$ |
| Molvolumen idealer Gase (bei $p_0 = 1$ atm und $T_0 = 273{,}16°$ K) | $v_0 = 22{,}415$ | $\mathrm{Mol}^{-1}$ |

$N_L$, $R$ und $F$ sind auf die chemische Massenskala bezogen.

## *Mathematische Konstanten*

| | |
|---|---|
| $\pi = 3{,}1416$ | $\ln 10 = 2{,}3026$ |
| $\sqrt{\pi} = 1{,}7725$ | $\ln 2 = 0{,}6932$ |
| $e = 2{,}7183$ | $\sqrt{2} = 1{,}4142$ |
| $1/e = 0{,}36788$ | $\sqrt{3} = 1{,}7321$ |
| $\log e = 0{,}4343$ | $\sqrt{5} = 2{,}2367$ |

## *Energiemaße*

$$1\ \text{Joule} = 1\ \text{Wattsec} = 10^7\ \text{erg}$$
$$1\ \text{PSh} = 2{,}648 \cdot 10^6\ \text{Joule}$$

$$1\ \text{eV} = 1{,}602 \cdot 10^{-12}\ \text{erg} = 3{,}828 \cdot 10^{-20}\ \text{cal}$$
$$N_L \cdot 1\ \text{eV} = 23{,}06\ \text{kcal/Mol}$$

$$1°\ \text{K} \approx 0{,}8616 \cdot 10^{-4}\ \text{eV} \approx 1{,}987\ \text{cal/Mol}$$
$$10^{10}\ \text{sec}^{-1} \approx 0{,}4135 \cdot 10^{-4}\ \text{eV} \approx 0{,}9536\ \text{cal/Mol}$$
$$1\ \text{cm}^{-1} \approx 1{,}240 \cdot 10^{-4}\ \text{eV} \approx 2{,}859\ \text{cal/Mol}$$

$$1\ \text{TME} \approx 0{,}9311 \cdot 10^6\ \text{eV}$$
$$(= 0{,}9311\ \text{MeV}) = 1{,}492 \cdot 10^{-6}\ \text{erg}$$
$$(1\ \text{ME} = 10^3\ \text{TME} = 1{,}6597 \cdot 10^{-24}\ \text{g})$$

Wegen der Tatsache, daß $k \cdot T$, $h \cdot \nu$, $hc \cdot \frac{1}{\lambda}$ und $c^2 \cdot m$ die Dimension einer Energie besitzen, kann eine Angabe in °K, $\text{sec}^{-1}$, $\text{cm}^{-1}$ und g auch ein Energiemaß sein.

| | cal | erg | 1 atm |
|---|---|---|---|
| 1 cal = | 1 | $4{,}1855 \cdot 10^7$ | $4{,}1308 \cdot 10^{-2}$ |
| 1 erg = | $2{,}3892 \cdot 10^{-8}$ | 1 | $9{,}8692 \cdot 10^{-10}$ |
| 1 l atm = | 24,209 | $1{,}0132 \cdot 10^9$ | 1 |
| 1 mkp = | 2.3430 | $9{,}8066 \cdot 10^7$ | $9{,}6784 \cdot 10^{-2}$ |
| 1 Wattsec = | 0,23892 | $10^7$ | $9{,}8692 \cdot 10^{-3}$ |
| 1 kWh = | $8{,}6014 \cdot 10^5$ | $3{,}6000 \cdot 10^{13}$ | $3{,}5529 \cdot 10^4$ |

| | mkp | Wattsec | kWh |
|---|---|---|---|
| 1 cal = | 0,42680 | 4,1855 | $1{,}1626 \cdot 10^{-6}$ |
| 1 erg = | $1{,}0197 \cdot 10^{-8}$ | $10^{-7}$ | $2{,}7778 \cdot 10^{-14}$ |
| 1 l atm = | 10,332 | $1{,}0132 \cdot 10^2$ | $2{,}8146 \cdot 10^{-5}$ |
| 1 mkp = | 1 | 9,8066 | $2{,}7241 \cdot 10^{-6}$ |
| 1 Wattsec = | 0,10197 | 1 | $2{,}7778 \cdot 10^{-7}$ |
| 1 kWh = | $3{,}6710 \cdot 10^5$ | $3{,}6000 \cdot 10^6$ | 1 |

*Tabellen zur Energie- und Geschwindigkeitsverteilung*

| $x$ | $e^{-x}$ | $\frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2}$ | $\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int\limits_{-x}^{x} e^{-\xi^2} d\xi$ | $\frac{4}{\sqrt{\pi}} x^2 e^{-x^2}$ | $\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int\limits_{0}^{x} \xi^2 e^{-\xi^2} d\xi$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1,000 | 0,564 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| 0,05 | 0,951 | 0,563 | 0,056 | 0,006 | 0,000 |
| 0,10 | 0,905 | 0,558 | 0,112 | 0,022 | 0,000 |
| 0,15 | 0,861 | 0,552 | 0,168 | 0,050 | 0,002 |
| 0,20 | 0,819 | 0,542 | 0,223 | 0,086 | 0,006 |
| 0,25 | 0,779 | 0,530 | 0,276 | 0,133 | 0,011 |
| 0,30 | 0,741 | 0,516 | 0,329 | 0,185 | 0,020 |
| 0,35 | 0,705 | 0,499 | 0,379 | 0,244 | 0,029 |
| 0,40 | 0,670 | 0,481 | 0,428 | 0,307 | 0,043 |
| 0,45 | 0,638 | 0,461 | 0,476 | 0,372 | 0,061 |
| 0,50 | 0,607 | 0,440 | 0,520 | 0,440 | 0,080 |
| 0,55 | 0,577 | 0,417 | 0,563 | 0,506 | 0,105 |
| 0,60 | 0,549 | 0,394 | 0,604 | 0,566 | 0,131 |
| 0,65 | 0,522 | 0,370 | 0,642 | 0,625 | 0,161 |
| 0,70 | 0,497 | 0,346 | 0,678 | 0,677 | 0,194 |
| 0,75 | 0,472 | 0,322 | 0,711 | 0,724 | 0,228 |
| 0,80 | 0,449 | 0,297 | 0,742 | 0,760 | 0,266 |
| 0,85 | 0,427 | 0,274 | 0,771 | 0,792 | 0,305 |
| 0,90 | 0,407 | 0,251 | 0,797 | 0,812 | 0,346 |
| 0,95 | 0,387 | 0,229 | 0,821 | 0,826 | 0,385 |
| 1,00 | 0,368 | 0,208 | 0,843 | 0,830 | 0,428 |
| 1,1 | 0,333 | 0,168 | 0,880 | 0,815 | 0,510 |
| 1,2 | 0,301 | 0,134 | 0,910 | 0,770 | 0,590 |
| 1,3 | 0,273 | 0,104 | 0,934 | 0,704 | 0,663 |
| 1,4 | 0,247 | 0,079 | 0,952 | 0,623 | 0,730 |
| 1,5 | 0,223 | 0,059 | 0,966 | 0,535 | 0,788 |
| 1,6 | 0,202 | 0,044 | 0,976 | 0,447 | 0,836 |
| 1,7 | 0,183 | 0,031 | 0,984 | 0,363 | 0,878 |
| 1,8 | 0,165 | 0,022 | 0,989 | 0,287 | 0,910 |
| 1,9 | 0,150 | 0,015 | 0,993 | 0,221 | 0,935 |
| 2,0 | 0,135 | 0,010 | 0,995 | 0,165 | 0,953 |
| 2,2 | 0,111 | 0,004 | 0,998 | 0,086 | 0,979 |
| 2,4 | 0,091 | 0,002 | 0,999 | 0,041 | 0,990 |
| 2,6 | 0,074 | 0,001 | 1,000 | 0,018 | 0,997 |
| 2,8 | 0,061 | 0,000 | 1,000 | 0,007 | 0,999 |
| 3,0 | 0,050 | 0,000 | 1,000 | 0,002 | 1,000 |
| 3,5 | 0,030 | 0,000 | 1,000 | 0,000 | 1,000 |
| 4,0 | 0,018 | 0,000 | 1,000 | 0,000 | 1,000 |

*Tabellen zur Berechnung des Schwingungsanteils der spezifischen Wärmen von Gasen und Festkörpern* (s. S. 83 und 90)

| $x$ | $\frac{1}{x}$ | $f_1(x)$ | $f_2(x)$ | $x$ | $\frac{1}{x}$ | $f_1(x)$ | $f_2(x)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | ∞ | 1,000 | 1,000 | 2,5 | 0,400 | 0,609 | 0,746 |
| 0,1 | 10,000 | 0,999 | 0,9995 | 2,6 | 0,385 | 0,586 | 0,729 |
| 0,2 | 5,000 | 0,997 | 0,998 | 2,7 | 0,370 | 0,563 | 0,713 |
| 0,3 | 3,333 | 0,993 | 0,996 | 2,8 | 0,357 | 0,540 | 0,696 |
| 0,4 | 2,500 | 0,987 | 0,992 | 2,9 | 0,345 | 0,518 | 0,679 |
| 0,5 | 2,000 | 0,979 | 0,988 | 3,0 | 0,333 | 0,496 | 0,663 |
| 0,6 | 1,667 | 0,971 | 0,982 | 3,2 | 0,312 | 0,454 | 0,630 |
| 0,7 | 1,429 | 0,960 | 0,976 | 3,4 | 0,294 | 0,413 | 0,597 |
| 0,8 | 1,250 | 0,948 | 0,969 | 3,6 | 0,278 | 0,374 | 0,565 |
| 0,9 | 1,111 | 0,935 | 0,961 | 3,8 | 0,263 | 0,338 | 0,533 |
| 1,0 | 1,000 | 0,921 | 0,952 | 4,0 | 0,250 | 0,304 | 0,503 |
| 1,1 | 0,909 | 0,905 | 0,942 | 4,5 | 0,222 | 0,230 | 0,432 |
| 1,2 | 0,833 | 0,888 | 0,932 | 5,0 | 0,200 | 0,171 | 0,369 |
| 1,3 | 0,769 | 0,870 | 0,920 | 5,5 | 0,182 | 0,125 | 0,313 |
| 1,4 | 0,714 | 0,852 | 0,908 | 6,0 | 0,167 | 0,090 | 0,266 |
| 1,5 | 0,667 | 0,832 | 0,896 | 6,5 | 0,154 | 0,064 | 0,225 |
| 1,6 | 0,625 | 0,811 | 0,883 | 7,0 | 0,143 | 0,045 | 0,191 |
| 1,7 | 0,588 | 0,790 | 0,869 | 7,5 | 0,133 | 0,031 | 0,162 |
| 1,8 | 0,556 | 0,769 | 0,855 | 8,0 | 0,125 | 0,021 | 0,138 |
| 1,9 | 0,526 | 0,747 | 0,840 | 8,5 | 0,118 | 0,015 | 0,118 |
| 2,0 | 0,500 | 0,724 | 0,825 | 9,0 | 0,111 | 0,010 | 0,102 |
| 2,1 | 0,476 | 0,701 | 0,810 | 9,5 | 0,105 | 0,007 | 0,088 |
| 2,2 | 0,455 | 0,678 | 0,794 | 10,0 | 0,100 | 0,005 | 0,076 |
| 2,3 | 0,435 | 0,655 | 0,778 | 12,0 | 0,083 | 0,001 | 0,045 |
| 2,4 | 0,417 | 0,632 | 0,762 | ∞ | 0 | 0 | 0 |

$$f_1 = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} = \frac{c_s}{R} \qquad x = \frac{\Theta_s}{T}$$

$$f_2 = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi = \frac{c_{\text{fest}}}{3R} \qquad x = \frac{\Theta_g}{T}$$

Für $x > 12$ ist $f_2 \approx \frac{77,9}{x^3}$.

*Tabellen zur Berechnung von Gleichgewichtskonstanten*

| $t$ | $T$ | $10^3/T$ | $\mathfrak{F}\left(\frac{T}{\vartheta}\right)$ | $t$ | $T$ | $10^3/T$ | $\mathfrak{F}\left(\frac{T}{\vartheta}\right)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 273 | 3,661 | 0,004 | 1000 | 1273 | 0,785 | 0,686 |
| 25 | 298 | 3,354 | 0,000 | 1050 | 1323 | 0,756 | 0,716 |
| 50 | 323 | 3,094 | 0,003 | 1100 | 1373 | 0,728 | 0,744 |
| 100 | 373 | 2,680 | 0,023 | 1150 | 1423 | 0,703 | 0,773 |
| 150 | 423 | 2,363 | 0,055 | 1200 | 1473 | 0,679 | 0,800 |
| 200 | 473 | 2,113 | 0,092 | 1250 | 1523 | 0,657 | 0,827 |
| 250 | 523 | 1,912 | 0,132 | 1300 | 1573 | 0,636 | 0,853 |
| 300 | 573 | 1,745 | 0,174 | 1350 | 1623 | 0,616 | 0,878 |
| 350 | 623 | 1,605 | 0,216 | 1400 | 1673 | 0,598 | 0,903 |
| 400 | 673 | 1,486 | 0,257 | 1450 | 1723 | 0,580 | 0,927 |
| 450 | 723 | 1,383 | 0,301 | 1500 | 1773 | 0,564 | 0,951 |
| 500 | 773 | 1,293 | 0,339 | 1550 | 1823 | 0,549 | 0,973 |
| 550 | 823 | 1,215 | 0,378 | 1600 | 1873 | 0,534 | 0,997 |
| 600 | 873 | 1,145 | 0,416 | 1650 | 1923 | 0,520 | 1,017 |
| 650 | 923 | 1,083 | 0,453 | 1700 | 1973 | 0,507 | 1,041 |
| 700 | 973 | 1,028 | 0,489 | 1750 | 2023 | 0,494 | 1,060 |
| 750 | 1023 | 0,977 | 0,525 | 1800 | 2073 | 0,482 | 1,083 |
| 800 | 1073 | 0,932 | 0,559 | 1850 | 2123 | 0,471 | 1,103 |
| 850 | 1123 | 0,890 | 0,592 | 1900 | 2173 | 0,460 | 1,124 |
| 900 | 1173 | 0,852 | 0,624 | 1950 | 2223 | 0,450 | 1,143 |
| 950 | 1232 | 0,818 | 0,655 | 2000 | 2273 | 0,440 | 1,162 |

$$\mathfrak{F}\left(\frac{T}{\vartheta}\right) = \ln\frac{T}{\vartheta} + \frac{\vartheta}{T} - 1$$

$$\vartheta = 298{,}16\ °\mathrm{K} = T_0 + 25\ °\mathrm{K}$$

*Molare Bildungsenthalpien und molare Entropien (bezogen auf den Standard- (298° K und 1 atm Druck) -Grundzustand)*

*Anorganische Stoffe*

(g) = gasförmig
(fl) = flüssig
(f) = fest (kristallin, wenn nicht anders angegeben)
(aq) = in wäßriger Lösung (der Konzentration 1 Mol pro 1000 g Lösungsmittel, extrapoliert auf unendliche Verdünnung)

| Stoff | | ${}^0h_\vartheta = {}^0\mathfrak{H}^B_\vartheta \left(\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}\right)$ | ${}^0s_\vartheta \left(\frac{\text{cal}}{\text{grad} \cdot \text{Mol}}\right)$ |
|---|---|---|---|
| $H_2$ | (g) | 0,00 | 31,23 |
| $D_2$ | (g) | 0,00 | 34,602 |
| H | (g) | 51,68 | 27,40 |
| D | (g) | 52,98 | 29,46 |
| $H_2O$ | (g) | — 57,84 | 45,14 |
| $H_2O$ | (fl) | — 68,35 | 16,8 |
| $D_2O$ | (g) | — 59,56 | 47,38 |
| $D_2O$ | (fl) | — 70,41 | 18,16 |
| HDO | (g) | — 58,74 | 47,66 |
| HDO | (fl) | — 69,39 | 18,85 |
| $H_2O_2$ | (g) | — 31,83 | — |
| $H_2O_2$ | (fl) | — 44,84 | — |
| $H_2O_2$ | (aq) | — 45,68 | — |
| | | | |
| $O_2$ | (g) | 0,00 | 49,03 |
| $O_3$ | (g) | 34,0 | 56,8 |
| $OH^-$ | (aq) | — 54,957 | — 2,519 |
| OH | (g) | 9,3 | 43,90 |
| O | (g) | 59,1 | 38,48 |
| | | | |
| $N_2$ | (g) | 0,00 | 45,79 |
| N | (g) | 85,1 | 36,62 |
| $NH_3$ | (g) | — 11,04 | 46,01 |
| $NH_3$ | (aq) | — 19,32 | 26,3 |
| $N_2O$ | (g) | 19,49 | 52,58 |
| NO | (g) | 21,60 | 50,34 |
| $NO_2$ | (g) | 8,09 | 57,47 |
| $N_2O_5$ | (g) | 3,6 | — |
| $N_2O_5$ | (f) | — 10,0 | — |
| $N_2O_4$ | (g) | 2,31 | 72,73 |
| NOCl | (g) | 12,57 | 63,0 |
| $HNO_3$ | (fl) | — 41,40 | 37,19 |
| $HNO_3$ | (aq) | — 49,37 | 35,0 |
| $HNO_3 \cdot H_2O$ | (fl) | — 112,96 | 51,83 |
| $HNO_3 \cdot 3\,H_2O$ | (fl) | — 252,20 | 82,92 |
| $NH_4^+$ | (aq) | — 31,7 | 26,4 |
| $NO_2'$ | (aq) | — 25,6 | 29,9 |
| $NO_3$ | (aq) | — 49,2 | 35,0 |

*Anorganische Stoffe (Fortsetzung)*

| Stoff | | ${}^0h_\vartheta = {}^0\mathfrak{H}_\vartheta^B \left(\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}\right)$ | ${}^0s_\vartheta \left(\frac{\text{cal}}{\text{grad} \cdot \text{Mol}}\right)$ |
|---|---|---|---|
| $F_2$ | (g) | 0,00 | 48,6 |
| $F^-$ | (aq) | — 78,66 | — 2,3 |
| $F_2O$ | (g) | 5,5 | 58,95 |
| HF | (g) | — 64,2 | 41,47 |
| $Cl_2$ | (g) | 0,00 | 53,31 |
| $Cl^-$ | (aq) | — 40,023 | 13,17 |
| Cl | (g) | 28,9 | 39,5 |
| HCl | (g) | — 21,0 | 44,66 |
| $Br_2$ | (g) | 7,34 | 58,64 |
| $Br_2$ | (fl) | 0,00 | 36,4 |
| $Br^-$ | (aq) | — 28,9 | 19,7 |
| HBr | (g) | — 8,66 | 47,44 |
| $J_2$ | (g) | 14,88 | 62,28 |
| $J_2$ | (f) | 0,00 | 27,9 |
| J | (g) | 25,59 | 43,2 |
| $J^-$ | (aq) | — 13,37 | 26,14 |
| HJ | (g) | 6,20 | 49,31 |
| S | (g) | 53,25 | 40.085 |
| S rhomb. | (f) | 0,00 | 7,62 |
| S mon. | (f) | 0,071 | 7,78 |
| $S^{--}$ | (aq) | 10 | 5,3 |
| $S_2$ | (g) | 29,2 | 54,4 |
| $H_2S$ | (g) | — 4,815 | 49,15 |
| $H_2S$ | (aq) | — 9,4 | 29,2 |
| $SO_2$ | (g) | — 80,9 | 59,23 |
| $SO_3$ | (g) | — 92,8 | 63,8 |
| $SO_3$ | (fl) | — 104,67 | — |
| $SO_3^{--}$ | (aq) | — 149,2 | 10,4 |
| $SO_4^{--}$ | (aq) | — 216,90 | 4,1 |
| $S_2O_3^{--}$ | (aq) | — 154 | 29 |
| $H_2SO_4$ | (fl) | — 193,91 | — |
| $H_2SO_4$ | (aq) | — 216,90 | 4,1 |
| C | (g) | 171,70 | 37,76 |
| $C_{\text{Diamant}}$ | (f) | 0,22 | 0,59 |
| $C_{\text{Graphit}}$ | (f) | 0,00 | 1,36 |
| CO | (g) | — 26,42 | 47,32 |
| $CO_2$ | (g) | — 94,05 | 51,06 |
| $CO_2$ | (aq) | — 98,69 | 29,0 |
| $CO_3^{--}$ | (aq) | — 160,1 | — 13,0 |
| $HCO_3^-$ | (aq) | — 164,4 | 22,2 |
| $CCl_4$ | (g) | — 25,5 | 73,95 |
| $CCl_4$ | (fl) | — 33,3 | 51,25 |

*Anorganische Stoffe (Fortsetzung)*

| Stoff | | ${}^0h_\vartheta = {}^0\mathfrak{H}^B_\vartheta \left(\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}\right)$ | ${}^0s_\vartheta \left(\frac{\text{cal}}{\text{grad} \cdot \text{Mol}}\right)$ |
|---|---|---|---|
| $CS_2$ | (fl) | 21,0 | 36,10 |
| $CS_2$ | (g) | 27,55 | 56,84 |
| $C_2N_2$ | (g) | 71,0 | 57,6 |
| $CN^-$ | (aq) | 36,1 | 28,2 |
| HCN | (g) | 31,2 | 48,23 |
| HCN | (fl) | 25,2 | 26,97 |
| Si | (g) | 88,04 | 40,12 |
| Si | (f) | 0,00 | 4,47 |
| $SiO_2$ Quarz | (f) | — 205,4 | 10,00 |
| $SiO_2$ Cristob. | (f) | — 205,0 | 10,19 |
| $SiO_2$ Tridym. | (f) | — 204,8 | 10,36 |
| SiC | (f) | — 26,7 | 3,94 |
| P | (g) | 75,18 | 38,98 |
| P weiß | (f) | 0,00 | 10,6 |
| P rot | (f) | — 4,4 | — |
| P schwarz | (f) | — 10,3 | — |
| $P_2$ | (g) | 33,82 | 52,13 |
| $P_4$ | (g) | 13,12 | 66,90 |
| $PH_3$ | (g) | 2,21 | 50,2 |
| $PO_4^{---}$ | (aq) | — 297,6 | — 45 |
| $PCl_3$ | (g) | — 73,22 | 74,49 |
| $PCl_5$ | (g) | — 95,35 | 84,3 |
| As grau | (f) | 0,00 | 8,4 |
| As amorph | (f) | 1,0 | — |
| As gelb | (f) | 3,53 | — |
| $As_2$ | (g) | 29,6 | 57,3 |
| $As_4$ | (g) | 35,7 | 69 |
| $As_2O_3$ | (f) | — 148 | 25,6 |
| $As_2O_5$ | (f) | — 218,6 | 25,2 |
| $As_2O_5$ | (aq) | — 224,6 | — |
| $As_2O_5 \cdot 4\,H_2O$ | (f) | — 500,3 | — |
| $3\,As_2O_5 \cdot 5\,H_2O$ | (f) | — 1007,5 | — |
| Sb | (g) | 60,8 | 43,06 |
| Sb | (f) | 0,00 | 10,5 |
| $Sb_2$ | (g) | 52 | 60,9 |
| $Sb_2O_3$ | (aq) | — 166,5 | — |
| B | (g) | 97,2 | 36,649 |
| B | (f) | 0,00 | 1,56 |
| B amorph | (f) | 0,4 | — |
| $BCl_3$ | (g) | — 94,5 | 69,29 |

*Anorganische Stoffe (Fortsetzung)*

| Stoff | | $^0h_\vartheta = {}^0\mathfrak{H}_\vartheta^B \left(\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}\right)$ | $^0s_\vartheta \left(\frac{\text{cal}}{\text{grad} \cdot \text{Mol}}\right)$ |
|---|---|---|---|
| $BCl_3$ | (fl) | — 100,0 | 50,0 |
| Li | (g) | 37,07 | 33,14 |
| Li | (f) | 0,00 | 6,70 |
| $Li^+$ | (aq) | — 66,54 | 3,4 |
| LiH | (g) | 30,7 | 40,77 |
| LiH | (f) | — 21,61 | 5,9 |
| Na | (g) | 25.98 | 36,72 |
| Na | (f) | 0,00 | 12,2 |
| $Na^+$ | (aq) | — 57,28 | 14,4 |
| NaOH | (f) | — 101,99 | — |
| NaOH | (aq) | — 112,24 | 11,9 |
| NaCl | (g) | — 43,50 | — |
| NaCl | (f) | — 98,23 | 17,30 |
| NaCl | (aq) | — 97,302 | 27,6 |
| NaBr | (f) | — 86,03 | — |
| NaBr | (aq) | — 86,18 | 33,7 |
| NaJ | (g) | — 20.94 | — |
| NaJ | (f) | — 68,84 | — |
| NaJ | (aq) | — 70,65 | 40,5 |
| $NaClO_3$ | (f) | — 85,73 | — |
| $NaClO_3$ | (aq) | — 80,78 | 53,4 |
| $NaNO_2$ | (f) | — 85,9 | — |
| $NaNO_3$ | (f) | — 101,54 | 27,8 |
| $NaNO_3$ | (aq) | — 106,65 | 49,4 |
| $Na_2SO_3$ | (f) | — 260,6 | 34,9 |
| $Na_2SO_4$ | (f) | — 330,90 | 35,73 |
| $Na_2SO_4$ | (aq) | — 331,46 | 32,9 |
| $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ | (f) | — 1033,48 | 141,7 |
| $Na_2S$ | (f) | — 89,2 | — |
| $Na_2CO_3$ | (f) | — 270,3 | 32,5 |
| $NaHCO_3$ | (f) | — 226,5 | 24,4 |
| $Na_2SiO_3$ | (f) | — 363 | 27,2 |
| $Na_2SiO_3 \cdot 5\,H_2O$ | (f) | — 720,0 | — |
| $Na_2O$ | (f) | — 99,4 | 17,4 |
| K | (g) | 21,51 | 38,30 |
| K | (f) | 0,00 | 15,2 |
| $K^+$ | (aq) | — 60,04 | 24,5 |
| KCl | (g) | — 51,6 | 57,24 |
| KCl | (f) | — 104,18 | — 19,76 |
| KCl | (aq) | — 100,06 | 37,7 |
| KBr | (f) | 93,73 | 23,05 |
| KBr | (aq) | — 88,94 | 43,8 |

*Anorganische Stoffe (Fortsetzung)*

| Stoff | | ${}^0h_\vartheta = {}^0\mathfrak{H}_\vartheta^B \left(\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}\right)$ | ${}^0s_\vartheta \left(\frac{\text{cal}}{\text{grad} \cdot \text{Mol}}\right)$ |
|---|---|---|---|
| KJ | (f) | — 78,31 | 24,94 |
| KJ | (aq) | — 73,41 | 50,6 |
| $KClO_3$ | (f) | — 93,50 | 34,17 |
| $KClO_3$ | (aq) | — 83,54 | 63,5 |
| $KClO_4$ | (f) | — 103,6 | 36,1 |
| $KClO_4$ | (aq) | — 91,45 | 68,0 |
| $K_2SO_4$ | (f) | — 342,66 | 42,0 |
| $KNO_3$ | (f) | — 117,76 | 31,77 |
| $KNO_3$ | (aq) | — 109,41 | 69,5 |
| KF | (f) | — 134,46 | 15 91 |
| $KF \cdot 2\,H_2O$ | (f) | — 277,0 | 36 |
| $KF \cdot 4\,H_2O$ | (f) | — 418,0 | — |
| | | | |
| $NH_4^+$ | (aq) | — 31,74 | 26,97 |
| $NH_4Cl$ | (f) | — 75,38 | 22,6 |
| $NH_4OH$ | (aq) | — 87,64 | — |
| $NH_4HCO_3$ | (f) | — 203,7 | 28 |
| $NH_4HCO_3$ | (aq) | — 196,92 | 49,7 |
| | | | |
| Be | (g) | 76,63 | 32,55 |
| Be | (f) | 0,00 | 2,28 |
| BeO | (g) | 11,8 | 47,18 |
| BeO | (f) | — 146,0 | 3,37 |
| | | | |
| Mg | (g) | 35,9 | 35,50 |
| Mg | (f) | 0 | 7,77 |
| $Mg^{++}$ | (aq) | — 110,41 | — 28,2 |
| MgO | (f) | — 143,84 | 6,4 |
| $MgO_2$ | (f) | — 148,9 | — |
| $Mg(OH)_2$ | (f) | — 221,00 | 15,09 |
| $MgCl_2$ | (f) | — 153,40 | 21,4 |
| $MgCl_2$ | (aq) | — 190,46 | — 1,9 |
| $MgCl_2 \cdot H_2O$ | (f) | — 231,15 | 32,8 |
| $MgCl_2 \cdot 2\,H_2O$ | (f) | — 305,99 | 43,0 |
| $MgCl_2 \cdot 4\,H_2O$ | (f) | — 454,00 | 63,1 |
| $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ | (f) | — 597,42 | 87.5 |
| $MgCO_3$ | (f) | — 266 | 15,7 |
| $MgSiO_3$ | (f) | — 357,9 | 16,2 |
| | | | |
| Ca | (g) | 46,04 | 36,99 |
| Ca | (f) | 0,00 | 9,95 |
| $Ca^{++}$ | (aq) | — 129,77 | — 13,2 |
| CaH | (g) | 58,7 | — |
| $CaH_2$ | (f) | — 45,1 | 10 |
| CaO | (f) | — 151,9 | 9,5 |

*Anorganische Stoffe (Fortsetzung)*

| Stoff | | ${}^0h_\vartheta = {}^0\mathfrak{H}_\vartheta^B \left(\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}\right)$ | ${}^0s_\vartheta \left(\frac{\text{cal}}{\text{grad} \cdot \text{Mol}}\right)$ |
|---|---|---|---|
| $Ca(OH)_2$ | (f) | − 235,80 | 18,2 |
| $Ca(OH)_2$ | (aq) | − 239,68 | − 18,2 |
| $CaF_2$ | (f) | − 290,3 | 16,46 |
| $CaF_2$ | (aq) | − 287,09 | − 17,8 |
| CaS | (f) | − 115,3 | 13,5 |
| CaS | (aq) | − 119,8 | — |
| $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ | (f) | − 483,06 | 46,36 |
| $CaSO_4$ | (f) | − 340,27 | 25,9 |
| $CaSO_4$ Anhydrid | | − 342,42 | 25,5 |
| $CaHPO_4$ | (f) | − 435,2 | 21 |
| $Ca_3(PO_4)_2$ | (f) (α) | − 986,2 | 57,6 |
| $Ca_3(PO_4)_2$ | (f) (β) | − 988,9 | 56,4 |
| $CaCO_3$ Kalzit | (f) | − 288,45 | 22,2 |
| $CaCO_3$ Aragonit | (f) | − 288,49 | 21,2 |
| $CaSiO_3$ Pseudowollastonit | (f) (α) | − 377,4 | 20,9 |
| $CaSiO_3$ Wollastonit | (f) (β) | − 378,6 | 19,6 |
| | | | |
| Sr | (g) | 39,2 | 39,33 |
| Sr | (f) | 0,00 | 13,0 |
| $Sr^{++}$ | (aq) | − 130,38 | − 9,4 |
| SrO | (f) | − 141,1 | 13,0 |
| | | | |
| Ba | (g) | 41,96 | 40,699 |
| Ba | (f) | 0,00 | 16 |
| $Ba^{++}$ | (aq) | − 128,67 | 3 |
| BaO | (f) | − 133,4 | 16,8 |
| $Ba(NO_3)_2$ | (f) | − 237,06 | 51,1 |
| $Ba(NO_3)_2$ | (aq) | − 227,41 | 73 |
| $BaSO_4$ | (f) | − 350,2 | 31,6 |
| $BaCO_3$ | (f) | − 291,3 | 26,8 |
| $BaCO_3$ | (aq) | − 290,30 | − 10 |
| | | | |
| Zn | (g) | 31,19 | 38,45 |
| Zn | (f) | 0,00 | 9,95 |
| $Zn^{++}$ | (aq) | − 36,43 | − 25,45 |
| ZnO | (f) | − 83,17 | 10,5 |
| $ZnCl_2$ | (f) | − 99,40 | 25,9 |
| $ZnCl_2$ | (aq) | − 116,48 | 0,89 |
| ZnS | (g) | − 14,0 | — |
| ZnS | (f) | − 48,5 | 13,8 |
| $ZnSO_4$ | (f) | − 233,88 | 29,8 |
| $ZnSO_4$ | (aq) | − 253,33 | − 21,3 |
| $ZnSO_4 \cdot H_2O$ | (f) | − 310,6 | 34,9 |
| $ZnSO_4 \cdot 6\,H_2O$ | (f) | − 663,3 | 86,8 |

*Anorganische Stoffe (Fortsetzung)*

| Stoff | | ${}^0h_\vartheta = {}^0\mathfrak{H}^B_\vartheta \left(\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}\right)$ | ${}^0s_\vartheta \left(\frac{\text{cal}}{\text{grad} \cdot \text{Mol}}\right)$ |
|---|---|---|---|
| $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$ | (f) | — 735,1 | 92,4 |
| $ZnCO_3$ | (f) | — 194,2 | 19,7 |
| | | | |
| Cd | (g) | 26,97 | 40,07 |
| Cd | (f) (α) | 0,00 | 12,3 |
| CdS | (f) | — 34,5 | 17 |
| CdO | (f) | — 60,86 | 13,1 |
| $CdCl_2$ | (f) | — 93,00 | 28,3 |
| $CdCl_2$ | (aq) | — 97,39 | 11,6 |
| $CdSO_4$ | (f) | — 221,36 | 32,8 |
| $CdSO_4$ | (aq) | — 234,20 | — 10,47 |
| | | | |
| Hg | (g) | 14,54 | 41,8 |
| Hg | (fl) | 0,00 | 18,5 |
| HgO rot | (f) | — 21,68 | 17,2 |
| HgO gelb | (f) | — 21,56 | 17,5 |
| HgCl | (g) | 19 | 62,2 |
| $HgCl_2$ | (f) | — 55,0 | — |
| $Hg_2Cl_2$ | (f) | — 63,32 | 46,8 |
| $HgJ_2$ rot | (f) | — 25,2 | — |
| HgJ | (g) | 33 | 67,1 |
| $Hg_2SO_4$ | (f) | — 177,34 | 47,98 |
| $HgSO_4$ | (f) | — 168,3 | — |
| HgBr | (g) | 23 | 65,0 |
| | | | |
| Al | (g) | 75,00 | 39,303 |
| Al | (f) | 0,00 | 6,77 |
| $Al_2O_3$ Korund | (f) | — 399,09 | 12,19 |
| $Al_2O_3$ Hydrargillit | (f) | — 384,84 | — |
| $Al_2O_3 \cdot H_2O$ | (f) | — 471 | 23,15 |
| $Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ | (f) | — 613,7 | 33,51 |
| $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ Andalusit | (f) | — 617,0 | 27 |
| La | (g) | 88 | 43,57 |
| La | (f) | 0,00 | 13,7 |
| $La^{+++}$ | (aq) | — 176,2 | — 44 |
| | | | |
| Ce | (f) | 0,00 | 13,8 |
| $Ce^{+++}$ | (aq) | — 173,7 | — 44 |
| | | | |
| Ti | (g) | 112 | 43,07 |
| Ti | (f) | 0,00 | 7,24 |
| $TiO_2$ Rutil | | — 218,0 | 12,01 |
| $TiCl_4$ | (g) | — | 84,4 |
| $TiCl_4$ | (fl) | — 179,3 | 60,4 |

*Anorganische Stoffe (Fortsetzung)*

| Stoff | | ${}^0h_\vartheta = {}^0\mathfrak{H}^B_\vartheta \left(\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}\right)$ | ${}^0s_\vartheta \left(\frac{\text{cal}}{\text{grad} \cdot \text{Mol}}\right)$ |
|---|---|---|---|
| Zr | (g) | 125 | 43,31 |
| Zr | (f) | 0,00 | 9,18 |
| | | | |
| Tl | (g) | 44,5 | 43,23 |
| Tl | (f) | 0,00 | 15,4 |
| $Tl^+$ | (aq) | 1,38 | 30,4 |
| $Tl^{+++}$ | (aq) | 27,7 | — 106 |
| TlCl | (g) | — 16 | 61,1 |
| TlCl | (f) | — 48,99 | 25,9 |
| TlCl | (aq) | — 38,64 | 43,6 |
| $TlCl_3$ | (f) | — 83,9 | — |
| $TlCl_3 \cdot 4\,H_2O$ | (f) | — 367,7 | — |
| | | | |
| Sn | (g) | 72 | 40,25 |
| Sn grau | (f) | 0,6 | 10,7 |
| Sn weiß | (f) | 0,00 | 12,3 |
| SnO | (f) | — 68,4 | 13,5 |
| $SnO_2$ | (f) | — 138,8 | 12,5 |
| $SnCl_4$ | (fl) | — 130,3 | 61,8 |
| | | | |
| Pb | (g) | 46,34 | 41,89 |
| Pb | (f) | 0,00 | 15,51 |
| $Pb^{++}$ | (aq) | 0,39 | 5,1 |
| PbO | (g) | — | 57,4 |
| PbO rot | (f) | — 52,40 | 16,2 |
| PbO gelb | (f) | — 52,07 | 16,6 |
| $PbO_2$ | (f) | — 66,12 | 18,3 |
| $PbCl_2$ | (f) | — 85,85 | 32,6 |
| $PbCl_2$ | (aq) | — 79,65 | 31,4 |
| $PbBr_2$ | (f) | — 66,21 | 38,6 |
| $PbBr_2$ | (aq) | — 57,41 | 43,7 |
| $PbJ_2$ | (f) | — 41,85 | 42,3 |
| $PbJ_2$ | (aq) | — 26,35 | 57,8 |
| PbS | (f) | — 22,54 | 21,8 |
| $PbSO_4$ | (f) | — 219,50 | 35,2 |
| $PbCO_3$ | (f) | — 167,3 | 31,3 |
| | | | |
| Bi | (g) | 49,7 | 44,67 |
| Bi | (f) | 0,00 | 13,6 |
| $Bi_2O_3$ | (f) | — 137,9 | 36,2 |
| $BiCl_3$ | (g) | — 64,7 | 85,3 |
| $BiCl_3$ | (f) | — 90,61 | 45,3 |
| $BiCl_3$ in HCl | (aq) | — 101,6 | — |
| V | (g) | 120 | 43,55 |
| V | (f) | 0,00 | 7,05 |

*Anorganische Stoffe (Fortsetzung)*

| Stoff | | ${}^0h_\vartheta = {}^0\mathfrak{H}_\vartheta^B \left(\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}\right)$ | ${}^0s_\vartheta \left(\frac{\text{cal}}{\text{grad} \cdot \text{Mol}}\right)$ |
|---|---|---|---|
| $V_2O_3$ | (f) | — 290 | 23,58 |
| $V_2O_4$ | (f) | — 344 | 24,65 |
| $V_2O_5$ | (f) | — 373 | 31,3 |
| Ta | (g) | 185 | 44,24 |
| Ta | (f) | 0,00 | 9,9 |
| Cr | (g) | 80,5 | 41,64 |
| Cr | (f) | 0,00 | 5,68 |
| $Cr^{+++}$ | (aq) | 1310 | — |
| $Cr_2O_3$ | (f) | — 269,7 | 19,4 |
| $Cr_2O_3 \cdot H_2O$ | (f) | — 358 | — |
| $Cr_2O_3 \cdot 2\,H_2O$ | (f) | — 439 | — |
| $Cr_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ | (f) | — 517 | — |
| $CrCl_2$ | (f) | — 94,56 | 27,4 |
| $CrCl_2$ | (aq) | — 113,2 | — |
| $CrCl_2 \cdot 2\,H_2O$ | (f) | — 237 | — |
| $CrCl_2 \cdot 3\,H_2O$ | (f) | — 309,0 | — |
| $CrCl_2 \cdot 4\,H_2O$ | (f) | — 384,5 | — |
| $CrO_4^{--}$ | (aq) | — 208,5 | 10,5 |
| Mo | (g) | 155,5 | 43,46 |
| Mo | (f) | 0,00 | 6,83 |
| W | (g) | 201,6 | 41,55 |
| W | (f) | 0,00 | 8,0 |
| $WO_3$ gelb | (f) | — 200,84 | 19,90 |
| U | (g) | 125 | — |
| U | (f) | 0,00 | 12,03 |
| $U^{+++}$ | (aq) | — 123,0 | — 30 |
| $U^{++++}$ | (aq) | — 146,7 | — 78 |
| Mn | (g) | 68,34 | 41,49 |
| Mn | (f) ($\alpha$) | 0,00 | 7,59 |
| Mn | (f) ($\gamma$) | 0,37 | 7,72 |
| $Mn^{++}$ | (aq) | — 52,3 | — 20 |
| MnO | (g) | 34,6 | — |
| MnO | (f) | — 92,0 | 14,4 |
| $Mn_3O_4$ | (f) | — 331,4 | 35,5 |
| $MnO_2$ | (f) | — 124,5 | 12,7 |
| $KMnO_4$ | (f) | — 194,4 | 41,04 |
| $MnO_4^-$ | (aq) | — 122,3 | 46,7 |
| MnS grün | (f) | — 48,8 | 18,7 |
| MnS rot | (f) | — 47,6 | — |

*Anorganische Stoffe (Fortsetzung)*

| Stoff | | ${}^0h_\vartheta = {}^0\mathfrak{H}^B_\vartheta \left(\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}\right)$ | ${}^0s_\vartheta \left(\frac{\text{cal}}{\text{grad} \cdot \text{Mol}}\right)$ |
|---|---|---|---|
| Fe | (g) | 96,68 | 43,11 |
| Fe | (f) | 0,00 | 6,49 |
| $Fe^{++}$ | (aq) | − 21,0 | − 27,1 |
| $Fe^{+++}$ | (aq) | − 11,4 | − 70,1 |
| FeO | (f) | − 63,7 | 12,9 |
| $Fe_3O_4$ | (f) | − 267,0 | 35,0 |
| $Fe_2O_3$ | (f) | − 196,5 | 21,5 |
| FeS | (f) ($\alpha$) | − 22,72 | 16,1 |
| FeS | (f) ($\beta$) | − 21,35 | — |
| $FeS_2$ Pyrit | (f) | − 42,52 | 12,7 |
| $FeS_2$ Markasit | (f) | − 36,88 | — |
| $FeSO_4$ | (f) | − 220,5 | — |
| $Fe_3C$ | (f) | 5,0 | 25,7 |
| $FeCO_3$ | (f) | − 178,70 | 22,2 |
| $K_4\,Fe(CN)_6 \cdot 3\,H_2O$ | (f) | − 340,3 | 143 |
| $H_3\,Fe(CN)_6$ | (aq) | 153 | — |
| $H_4\,Fe(CN)_6$ | (f) | 127,8 | — |
| $H_4\,Fe(CN)_6$ | (aq) | 127,4 | — |
| Co | (g) | 105 | 42,88 |
| Co | (f) | 0,00 | 6,8 |
| $Co^{++}$ | (aq) | − 16,1 | − 37,1 |
| Ni | (g) | 101,61 | 43,59 |
| Ni | (f) | 0,00 | 7,20 |
| $Ni^{++}$ | (aq) | − 15,3 | − 38,1 |
| Pt | (g) | 121,6 | 45,96 |
| Pt | (f) | 0,00 | 10,0 |
| Cu | (g) | 81,52 | 39,74 |
| Cu | (f) | 0,00 | 7,96 |
| $Cu^{+}$ | (aq) | 12,4 | − 6,3 |
| $Cu^{++}$ | (aq) | 15,39 | − 23,6 |
| $Cu_2O$ | (f) | − 39,84 | 24,1 |
| CuO | (g) | 35 | — |
| CuO | (f) | − 37,1 | 10,4 |
| CuCl | (g) | 32 | 56,50 |
| CuCl | (f) | − 32,5 | 20,2 |
| $CuCl_2$ | (f) | − 49,2 | — |
| $Cu_2S$ | (f) | − 19,0 | 28,9 |
| CuS | (f) | − 11,6 | 15,9 |
| $CuSO_4$ | (f) | − 184,00 | 27,1 |
| $CuSO_4$ | (aq) | − 201,51 | − 19,5 |
| $CuSO_4 \cdot H_2O$ | (f) | − 259,00 | 35,8 |

*Anorganische Stoffe (Fortsetzung)*

| Stoff | | ${}^{0}h_{\vartheta} = {}^{0}\mathfrak{H}_{\vartheta}^{B} \left(\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}\right)$ | ${}^{0}s_{\vartheta} \left(\frac{\text{cal}}{\text{grad} \cdot \text{Mol}}\right)$ |
|---|---|---|---|
| $CuSO_4 \cdot 3\,H_2O$ | (f) | — 402,27 | 53,8 |
| $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ | (f) | — 544,45 | 73,0 |
| $Cu_2SO_4$ | (f) | — 179,2 | — |
| $Cu_2SO_4$ | (aq) | — 190,8 | — |
| | | | |
| Ag | (g) | 69,12 | 41,32 |
| Ag | (f) | 0,00 | 10,21 |
| $Ag^+$ | (aq) | 25,31 | 17,67 |
| $Ag_2O$ | (f) | — 7,31 | 29,09 |
| AgCl | (g) | 23,23 | 58,5 |
| AgCl | (f) | — 30,36 | 22,97 |
| AgBr | (f) | — 23,78 | 25,60 |
| AgJ | (f) | — 14,91 | 27,3 |
| $Ag_2S$ | (f) ($\alpha$) | — 7,60 | 34,8 |
| $Ag_2S$ | (f) ($\beta$) | — 7,01 | 35,9 |
| $Ag_2SO_4$ | (f) | — 170,50 | 47,8 |
| $AgNO_3$ | (f) | — 29,43 | 33,68 |
| $AgNO_3^-$ | (aq) | — 24,06 | 52,67 |
| $Ag_2CO_3$ | (f) | — 120,97 | 40,0 |

*Organische Stoffe*

| Stoff | | ${}^0h_\vartheta = {}^0\mathfrak{H}^B_\vartheta \left(\frac{\text{kcal}}{\text{Mvl}}\right)$ | ${}^0s_\vartheta \left(\frac{\text{cal}}{\text{grad} \cdot \text{Mol}}\right)$ |
|---|---|---|---|
| $CH_4$ | Methan | — 17,889 | 44,6 |
| $C_2H_2$ | Azetylen | 54,2 | 48,03 |
| $C_2H_4$ | Äthylen | 12,6 | 52,47 |
| $C_2H_6$ | Äthan | — 20,2 | 54,9 |
| $C_3H_4$ | Propadien | 45,92 | 58,30 |
| $C_3H_4$ | Propin | 44,319 | 59,30 |
| $C_3H_6$ | Propen | 4,879 | 63,80 |
| $C_3H_8$ | Propan | — 24,820 | 64,51 |
| $C_4H_6$ | 1,2-Butadien | 39,55 | 70,03 |
| $C_4H_6$ | 1,3-Butadien | 26,75 | 66,62 |
| $C_4H_6$ | 1-Butin | 39,70 | 69,51 |
| $C_4H_6$ | 2-Butin | 35,374 | 67,71 |
| $C_4H_8$ | 1-Buten | 0,280 | 73,48 |
| $C_4H_8$ | Isobuten | — 3,343 | 70,17 |
| $C_4H_{10}$ | n-Butan | — 29,812 | 74,10 |
| $C_4H_{10}$ | Isobutan | — 31,452 | — 56,08 |
| $C_5H_8$ | 1-Pentin | 34,50 | 79,10 |
| $C_5H_8$ | 2-Pentin | 30,80 | 79,30 |
| $C_5H_8$ | 1,2-Pentadien | 34,80 | 79,7 |
| $C_5H_8$ | Isopren | 18,10 | 75,44 |
| $C_5H_{10}$ | 1-Penten | — 5,000 | 83,08 |
| $C_5H_{10}$ | 2-Methyl-1-Buten | — 8,680 | 81,73 |
| $C_5H_{10}$ | Cyclopentan | — 18,46 | 70,00 |
| $C_5H_{12}$ | n-Pentan | — 35,00 | 83,27 |
| $C_6H_6$ | Benzol (gasf.) | 19,820 | 64,34 |
| $C_6H_6$ | Benzol (flüssig) | 11,2 | 41,9 |
| $C_6H_{10}$ | 1-Hexin | 29,55 | 88,27 |
| $C_6H_{12}$ | 1-Hexen | — 9,96 | 92,25 |
| $C_6H_{12}$ | Cyclohexan | — 29,43 | 71,28 |
| $C_6H_{14}$ | n-Hexan | — 39,96 | 92,45 |
| $C_7H_{12}$ | 1-Heptin | 24,62 | 97,25 |
| $C_7H_{12}$ | 1-Hepten | — 14,85 | 101,43 |
| $C_7H_{16}$ | n-Heptan | — 44,89 | 101 64 |
| $C_8H_{14}$ | 1-Octin | 19,70 | 106,63 |
| $C_8H_{16}$ | 1-Octen | — 19,82 | 110,61 |
| $C_8H_{18}$ | n-Octan | — 49,82 | 110,82 |
| $C_9H_{16}$ | 1-Nonin | 14,77 | 115,82 |
| $C_9H_{18}$ | 1-Nonen | — 24,74 | 119,80 |
| $C_9H_{20}$ | n-Nonan | — 54,74 | 120,00 |
| $C_{10}H_{18}$ | 1-Decin | 9,85 | 125,00 |
| $C_{10}H_{20}$ | 1-Decen | — 29,67 | 128,98 |
| $C_{10}H_{22}$ | n-Decan | — 59,67 | 129,19 |
| $C_6H_5CH_3$ | Toluol | 11,950 | 76,42 |
| $C_6H_5C_2H_5$ | Äthylbenzol | 7,120 | 86,15 |
| $CH_3Cl$ | Methylchlorid | — 19,6 | 55,97 |

*Organische Stoffe (Fortsetzung)*

| Stoff | | ${}^0h_\vartheta = {}^0\mathfrak{H}^B_\vartheta \left(\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}\right)$ | ${}^0s_\vartheta \left(\frac{\text{cal}}{\text{grad} \cdot \text{Mol}}\right)$ |
|---|---|---|---|
| $CHCl_3$ | Chloroform (g) | — 24 | 70,86 |
| $CHCl_3$ | Chloroform (fl) | — 31,5 | 48,5 |
| $CCl_4$ | Tetrachlorkohlenstoff (g) | — 25,5 | 73,95 |
| $CCl_4$ | Tetrachlorkohlenstoff (fl) | — 33,3 | 51,25 |
| $CH_3OH$ | Methanol (g) | — 48,08 | 56,8 |
| $CH_3OH$ | Methanol (fl) | — 57,02 | 30,3 |
| $C_2H_5OH$ | Äthanol (g) | — 56,24 | 67,4 |
| $C_2H_5OH$ | Äthanol (fl) | — 66,356 | 38,4 |
| $C_6H_5OH$ | Phenol | — 37,1 | 34 |
| $C_{12}H_{22}O_{11}$ | Rohrzucker | — 530,8 | 86 |
| $HCOOH$ | Ameisensäure (aq) | — 98,0 | 39,1 |
| $HCOOH$ | Ameisensäure | — 97,8 | 30,82 |
| $HCOOH$ | Ameisensäure (monomer) (g) | — 86,67 | 60,0 |
| $H_2C_2O_4H_2$ | Ameisensäure (dimer) (g) | — 187,7 | 83,1 |
| $CH_3COOH$ | Essigsäure | — 116,4 | 38,2 |
| $H_2CO_3$ | Kohlensäure (aq) | — 167,0 | 45,7 |
| $C_3H_7COOH$ | n-Buttersäure | — 127,6 | 54 |
| $(COOH)_2$ | Oxalsäure (f) | — 197,6 | 28,7 |
| $CH_2O$ | Formaldehyd (g) | — 27,7 | 52,26 |
| $CH_3NH_2$ | Methylamin (fl) | — 9,1 | 57,7 |
| $CH_3NH_2$ | Methylamin (g) | — 6,7 | 57,73 |
| $(CH_3)_2NH$ | Dimethylamin (fl) | — 11,2 | 43,6 |
| $CO(NH_2)_2$ | Harnstoff (f) | — 79,634 | 25,00 |
| $CO(NH_2)_2$ | Harnstoff (aq) | — 76,30 | 41,55 |
| $CS_2$ | Schwefelkohlenstoff (g) | 27,55 | 56,84 |
| $CS_2$ | Schwefelkohlenstoff (fl) | 21,0 | 36,10 |

## Sachverzeichnis